

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Louis DOMANGE

1^{re} THÈSE. — RÉACTION D'ÉQUILIBRE DE LA VAPEUR D'EAU, A
HAUTE TEMPÉRATURE, AVEC QUELQUES FLUORURES
MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 JUN 1936 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

J. PERRIN..... } *Examineurs.*
M GUICHARD..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1936

SÉRIE A, N° 1652

N° D'ORDRE :

2518

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Louis DOMANGE

1^{re} THÈSE. — RÉACTION D'ÉQUILIBRE DE LA VAPEUR D'EAU, A
HAUTE TEMPÉRATURE, AVEC QUELQUES FLUORURES
MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Juin 1936 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

J. PERRIN..... }
M. GUICHARD..... } *Examineurs*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1936

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET
	Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			VESSIOT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	E. ESCLANGON....	T Astronomie.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY....	T Enseignement de Physique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Léon BERTRAND..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
P. PORTIER.....	T Physiologie comparée.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	P. JOB.....	Chimie générale.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	PRENANT.....	Zoologie.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
O. DUBOSCQ.....	T Biologie maritime.	COMBES.....	Botanique (P. C. B.).
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides.
A. MICHEL-LÉVY..	T Pétrographie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....	Physique.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	Enseignement de Physique.	G. GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	Géologie.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
		BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAVON.....	Chimie organique.
		G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-mathématique.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

A TOUS LES MIENS

En gage de profonde affection.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR DAMIENS

En témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

RÉACTIONS D'ÉQUILIBRE DE LA VAPEUR D'EAU, A HAUTE TEMPÉRATURE, AVEC QUELQUES FLUORURES MÉTALLIQUES

Par Louis DOMANGE

INTRODUCTION

M. le professeur Damiens, en vue de créer un appareillage nouveau susceptible de permettre l'étude des propriétés du fluor et de ses composés à haute température, eut l'idée de préparer une porcelaine de fluorine à base de fluorure de calcium pur. A cet effet, il agglomère un mélange de fluorine naturelle et de fluorure de calcium précipité et soumet ce mélange à des températures voisines de $1\ 000^{\circ}\text{C}$. (1).

Dès les premiers essais de préparation de tels produits, on observa que la porcelaine obtenue, cuite sans précautions spéciales dans des fours à moufle chauffés au gaz et sans protection contre les produits de combustion, avait une réaction alcaline et contenait de la chaux libre.

Un tel phénomène ne pouvait être expliqué que par une altération du fluorure de calcium sous l'influence de la vapeur d'eau provenant de la combustion. Des essais qualitatifs confirmèrent cette hypothèse et de nouvelles cuissons

effectuées en atmosphère non humide, en vase clos, donnent des porcelaines absolument neutres.

C'est à la suite de ces observations que nous avons pensé à faire l'étude quantitative de cette réaction en déterminant les caractéristiques de l'équilibre réalisable à chaque température. Mais dans le cas du fluorure de calcium, la proportion d'acide fluorhydrique libérée est extrêmement faible, ce qui a rendu particulièrement difficile la mise au point de notre technique. Nous avons cependant pu la préciser à l'aide de cet exemple, à vrai dire mal choisi pour la mise en route d'une étude aussi délicate. Nous l'avons ensuite appliquée à plusieurs fluorures métalliques; c'est ce qui constitue le sujet même de notre travail.

La libération d'acide fluorhydrique par action de la vapeur d'eau sur les fluorures métalliques a été signalée qualitativement par Frémy (2) dans un important mémoire consacré à l'étude de ces sels. Mais nous n'avons pas trouvé dans la littérature de travaux se rapportant à une étude systématique d'une réaction équilibrée du genre suivant :



où l'on suppose que Me est un métal divalent.

Si des études analogues ont été faites sur des dérivés halogénés autres que les fluorures, l'absence de documentation relative à ces derniers peut être attribuée aux difficultés que présente, en général, la manipulation de l'acide fluorhydrique et à celles que l'on est appelé à rencontrer dans les recherches quantitatives le concernant. Ce n'est qu'après beaucoup d'efforts et d'assez nombreux échecs, que nous sommes parvenu à mettre au point une méthode précise et sûre que nous avons ensuite utilisée avec un certain nombre de fluorures.

Nos recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie minérale de la Faculté de Pharmacie. Qu'il nous soit permis

de remercier M. le professeur Damiens, directeur de ce laboratoire, pour ses conseils éclairés et son affectueuse bienveillance.

Nous remercions également la Caisse Nationale des Sciences et le Comité de l'Aide à la Recherche scientifique dont les libéralités nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nous exprimons respectueusement toute notre gratitude à l'Académie des Sciences pour l'encouragement qu'elle nous a apporté lors de nos débuts scientifiques en nous attribuant, en 1934, la subvention de la Fondation Cahours.

M. le professeur Urbain, membre de l'Institut, a bien voulu nous faire le grand honneur d'accepter la présidence de notre thèse. Nous lui sommes vivement reconnaissant de s'être intéressé à ce modeste travail.

Nous prions M. le professeur Perrin et M. le professeur Guichard d'accepter nos remerciements sincères pour avoir bien voulu se joindre à M. Urbain.

•

CHAPITRE PREMIER

PRINCIPE DE LA MÉTHODE UTILISÉE

Lorsqu'on fait agir de la vapeur d'eau à haute température sur un fluorure métallique, il se produit une réaction d'équilibre, l'eau attaque le fluorure en libérant de l'acide fluorhydrique qui a tendance à se combiner à l'oxyde métallique formé.

Les constituants de cette réaction sont au nombre de quatre : l'eau, le fluorure, l'acide fluorhydrique et l'oxyde. Ces quatre constituants sont liés par la relation :



où Me est divalent, par exemple.

Nous avons donc trois constituants indépendants. D'autre part, il existe une phase gazeuse et deux phases solides, de telle sorte que le système est divariant :

$$\begin{aligned} V &= C + 2 - \varphi \\ &= 3 + 2 - 3 = 2. \end{aligned}$$

Pour une pression donnée, ici la pression atmosphérique, la composition de la phase gazeuse est donc déterminée une fois la température fixée.

Nous allons observer les variations de composition de cette phase gazeuse en fonction de la température, la pression restant constante.

Pour faire cette étude vient immédiatement à l'esprit l'idée de réaliser une enceinte de volume suffisant, renfermant le fluorure métallique et la vapeur d'eau, portée à température constante dans toute sa masse et maintenue à pression

constante. Malheureusement, cette vue de l'esprit est difficile à exécuter pour plusieurs raisons. D'une part, il faut une enceinte de volume suffisant : 50 à 100 cm³, ce qui entraîne la construction d'un appareil de platine extrêmement coûteux. Le platine est, en effet, absolument indispensable, car lui seul résiste à l'action combinée de l'acide fluorhydrique et de la vapeur d'eau. D'autre part, porter tous les points d'une enceinte de 100 cm³ à la même température est un problème délicat. Des études fondées sur ce principe ont néanmoins été réalisées avec d'autres acides que l'acide fluorhydrique ; nous signalerons les travaux de Moldenhauer (26) sur le chlorure de magnésium. Cet auteur opère dans un tube de porcelaine, il balaye ensuite le mélange gazeux en équilibre par un courant de gaz inerte sec.

Nous avons tenté de construire un appareil à circuit fermé en nous inspirant des travaux de M. Chaudron (3) sur les oxydes de fer. Nous nous sommes heurté à des difficultés d'ordre technique. Il nous fallait un appareil en platine et en bakélite ; nous sommes parvenu à fabriquer une trompe en bakélite ainsi que des robinets tenant parfaitement le vide. Mais nous avons abandonné ces essais en raison du nombre excessif des soudures d'un tel appareil. Nous pensons néanmoins que sa construction est possible.

Nous nous sommes arrêté à une méthode dynamique bien connue, vis-à-vis de laquelle on peut formuler quelques critiques, mais qui a l'avantage d'être assez facilement utilisable en atmosphère fluorhydrique.

Un courant de vapeur d'eau de vitesse donnée est envoyé sur une nacelle chargée du fluorure à étudier, l'acidité du mélange gazeux est dosée volumétriquement. L'expérience étant répétée avec des vitesses de plus en plus faibles, une extrapolation donne la composition du mélange gazeux pour une vitesse nulle, c'est-à-dire à l'équilibre (fig. 1).

En fait, nous ne tendons vers l'équilibre que dans un sens. Il serait souhaitable de faire la même étude en partant de

vapeur d'eau renfermant un excès d'acide fluorhydrique, mais la réalisation d'un tel courant gazeux est hérissée de

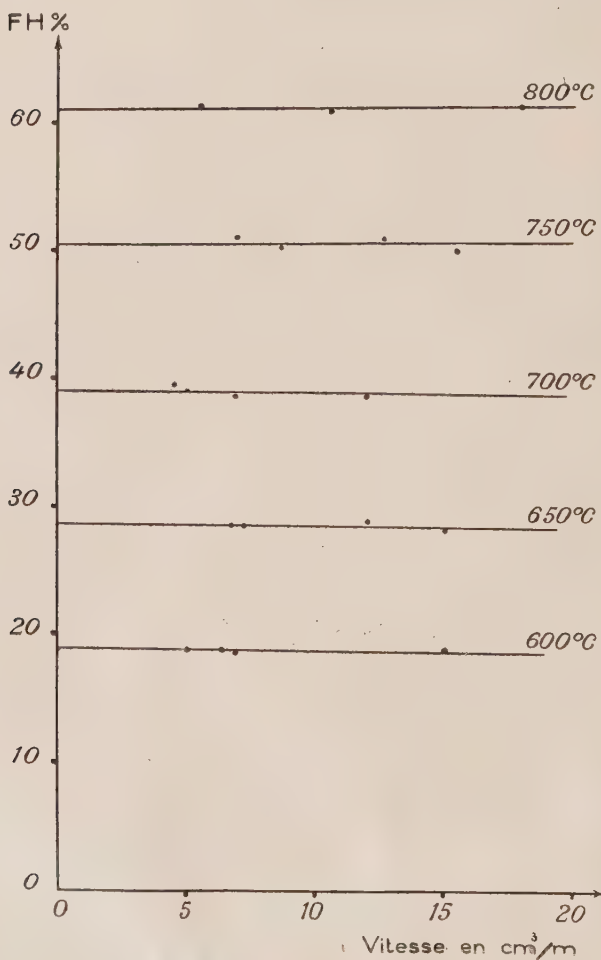


Fig. 1 (Relative au fluorure de cadmium).

difficultés et nous nous excusons de ne l'avoir pas faite dans ce travail.

Cette méthode dynamique a été utilisée par Jellinek et divers collaborateurs (4) lors de l'étude de la réduction par l'hydrogène d'halogénures métalliques, fluorures, chlorures, bromures et iodures. Les résultats donnés par cette méthode concordent avec ceux fournis par des méthodes statiques. C'est cette concordance qui nous a conduit à adopter la méthode dynamique plus longue en raison du nombre de mesures à effectuer, mais du moins réalisable.

CHAPITRE II

APPAREIL EMPLOYÉ

§ 1. — OBTENTION D'UN COURANT DE VAPEUR D'EAU LENT ET RÉGULIER

Il est nécessaire de faire agir sur les fluorures à étudier un courant de vapeur d'eau très régulier et très lent, de l'ordre de 10 cm^3 par minute.

Ce problème est assez difficile à résoudre.

Tout d'abord, en nous servant d'une sorte de réchaud électrique bien calorifugé, nous avons fait bouillir doucement de l'eau dans un ballon, mais le débit obtenu n'était pas constant. Pensant ensuite éliminer les variations de température extérieure nous avons imaginé le dispositif suivant.

Dans un tube à essai de pyrex nous avons mis une spirale de nichrome chauffée électriquement ; la partie supérieure a été fermée et munie d'un tube à dégagement ; nous avons obtenu une étanchéité satisfaisante par un masticage convenable. Ce tube contenait une trentaine de centimètres cubes d'eau et quelques grains de ponce. Cette ampoule était plongée dans une étuve à double courant de vapeur d'eau, de telle sorte que l'eau intérieure étant portée à 100°C . l'énergie électrique apportée devait servir théoriquement à la vaporisation de l'eau et non à son chauffage. Il était permis de penser qu'en diminuant l'intensité de chauffage on pouvait vaporiser aussi peu d'eau qu'il était désirable. Mais, malgré la présence de la ponce, l'ébullition deve-

nait spasmodique au bout d'une dizaine de minutes en donnant un courant de vapeur d'eau absolument inutilisable.

C'est alors que nous avons pensé à utiliser la réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène. Il est facile de réaliser un courant gazeux parfaitement constant, même s'il est faible, et le courant de vapeur d'eau qui en naîtra aura les mêmes caractéristiques.

§ 2. — DESCRIPTION DE L'APPAREIL

L'ensemble comprend trois parties distinctes : un générateur de vapeur d'eau, l'enceinte à réaction, un dispositif

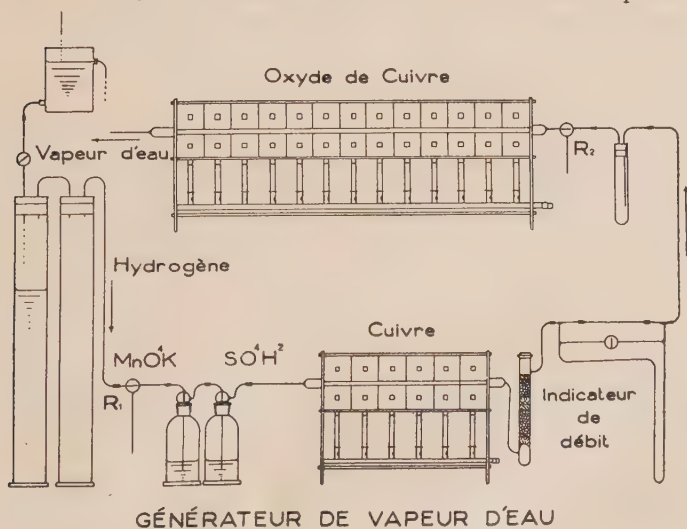


Fig. 2.

permettant de recueillir le mélange gazeux vapeur d'eau-acide fluorhydrique produit dans l'enceinte à réaction.

Ces trois parties sont séparables, elles peuvent être reliées par deux joints étanches, l'un à la vapeur d'eau seule entre le générateur et l'enceinte, l'autre à la vapeur d'eau et à

l'acide fluorhydrique. Entre ces trois parties il est absolument indispensable d'éviter toute condensation qui troublerait le régime de vitesse du courant gazeux ou qui fausserait le résultat de l'analyse finale. Nous évitons cet accident à l'aide de deux étuves chauffées au gaz dont la température est contrôlée au moyen de deux thermomètres t et t' (fig. 3).

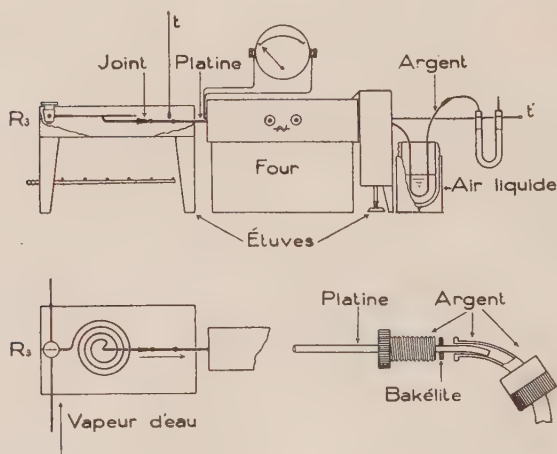


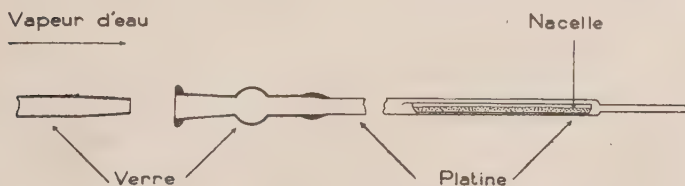
Fig. 3.

L'expérience montre que la première étuve doit être portée à 130° C. et que la deuxième, à la sortie du four doit être à 150°-160° C.

1° *Générateur de vapeur d'eau.* — L'hydrogène est emmagasiné dans deux éprouvettes graduées de deux litres mises en série, il est déplacé par un courant d'eau de débit constant (fig. 2). La régularité de ce courant d'eau est obtenue grâce à l'emploi d'un vase à niveau constant. Un robinet à trois voies R_1 permet de relier le reste de l'appareil soit aux gazomètres, soit à un tube à hydrogène pour la purge. L'hydrogène est ensuite purifié par les moyens habituels : permanganate de potassium, acide sulfurique, tournure de

cuivre portée au rouge, ponce sulfurique, ponce phosphorique. Il traverse un indicateur de débit à tube capillaire avant de se rendre dans le tube à oxyde de cuivre. A la sortie de l'indicateur de débit est disposé un tube de sécurité destiné à arrêter l'huile de l'indicateur en cas de surpression brutale. Le robinet R_2 permet l'arrivée d'un courant d'oxygène destiné à réoxyder le cuivre réduit par une longue série d'expériences. Le tube à oxyde de cuivre est plus long que les tubes servant aux analyses organiques habituelles, sa longueur utile est d'environ 80 cm.; cette longueur donne pleine sécurité quant à la transformation complète de l'hydrogène en vapeur d'eau.

2° *Jonction du générateur de vapeur avec le tube à réaction.* — Le robinet à trois voies R_3 (fig. 3) met en communication le tube à réaction soit avec le générateur, soit avec un tube à azote avant et après chaque expérience. Une spirale destinée à donner de la souplesse à l'ensemble supprime tout risque de rupture; cette spirale se termine par la pièce mâle d'un joint conique rodé dont la partie femelle en verre cristal est soudée au tube à réaction en platine. Le dia-



JOINT CONIQUE

Fig. 4.

mètre intérieur du cône femelle est suffisant pour livrer passage à une nacelle de platine chargée de fluorure (fig. 4).

L'ensemble étant porté, à l'aide d'une étuve à air, à la température de 130° C., on ne peut penser graisser le robinet R_3 et le joint conique suivant les procédés habituels. Le

robinet est lubrifié par un mélange de paraffine et de graphite pulvérisé ; le cône est graissé avec la quantité minimum de paraffine.

3° *Enceinte à réaction.* — Le platine est le seul métal susceptible de résister à haute température dans une atmosphère de gaz fluorhydrique et de vapeur d'eau, c'est pourquoi notre choix s'est porté sur ce métal dont le prix a malheureusement empêché la réalisation de tous nos désirs.

L'enceinte à réaction est constituée par un tube de platine de 300 mm. de longueur et de 6 mm. 5 de diamètre intérieur. Ce tube est prolongé par un autre de 210 mm. de longueur et de 2 mm. de diamètre intérieur.

Dans le gros tube pénètre une nacelle de platine de 90 mm. de longueur pouvant contenir de 0 g. 5 à 1 g. de fluorure.

L'ensemble est disposé dans un four à résistance de nichrome soigneusement calorifugé (fig. 3). La température est mesurée à l'aide d'un couple thermo-électrique platine-platine rhodié. La soudure froide est maintenue à 0° C. par de la glace. Un millivoltmètre sensible donne la valeur de la force électromotrice. Le couple est placé à l'extérieur du tube de platine et à son contact. Le couple et l'enceinte de platine sont disposés dans une gouttière de nickel cylindrique dont le rôle est de donner de la rigidité à l'ensemble et d'assurer une bonne répartition de la chaleur. Des essais nous ont montré que dans ces conditions, pour un régime thermique stable, la température ainsi prise à l'extérieur du tube a pratiquement la même valeur que celle de la nacelle.

Le bobinage du fil chauffant de nichrome est fait soigneusement au tour, de sorte que la température est constante sur toute la longueur de la nacelle.

Le gros tube de platine émerge du four électrique d'une longueur de 7 cm. Des essais préliminaires nous ont montré que cette longueur est suffisante pour éviter totalement la

rupture de la soudure de ce tube avec la partie femelle du joint rodé, même durant des chauffes à $1\,000^{\circ}\text{C}$.

4° *Jonction de l'enceinte de platine avec le dispositif récepteur. Description de ce récepteur.* — Le problème posé est assez difficile à résoudre. Il s'agit, ainsi que nous l'avons déjà dit, de recueillir le mélange gazeux $\text{FH} - \text{OH}^2$ vapeur. Un tube d'argent en U de 320 mm. de longueur et de 4 mm. de diamètre intérieur est vissé à la sortie du tube de platine. Il plonge dans de l'air liquide. L'acide fluorhydrique et la vapeur d'eau qui sortent du tube de platine sont ainsi entièrement retenus. Un tube en U à ponce sulfurique relie le tube d'argent à l'atmosphère et empêche toute rentrée d'eau.

Deux conditions s'imposent impérieusement : nécessité de refroidir énergiquement le tube d'argent pour éviter toute perte d'eau ou d'acide fluorhydrique, et d'autre part obligation, malgré la présence voisine de l'air liquide, d'éviter toute condensation prématurée dans la partie comprise entre le tube d'argent et le four. La description suivante fera comprendre comment ces difficultés ont été tournées. Voir fig. 3 la projection verticale et le schéma qui se trouve en bas, à droite.

Vers l'extrémité du tube de platine de faible diamètre, immédiatement à la sortie du four, est soudée une vis d'argent. Cette vis porte un épaulement destiné à la serrer énergiquement de façon à éviter toute torsion du tube de platine lors du blocage de l'écrou. Le tube de platine dépasse la vis d'environ 20 mm., sa forme courbe lui permet de pénétrer dans le tube récepteur et de porter ainsi le mélange gazeux le plus loin possible du joint. Le tube d'argent possède un méplat qui est appliqué étroitement sur la face terminale de la vis à l'aide d'un écrou d'argent. L'étanchéité de cette jonction a fait l'objet de nombreux essais à cause de la nature même des corps en présence et de la température relativement élevée (150° - 160°C .) à laquelle il faut porter

cette région. Nous avons pu obtenir des rondelles de bakélite de très belle qualité qui ont parfaitement rempli les conditions demandées. Un serrage à chaud permet un écrasement favorable. Cette rondelle doit être changée toutes les trois ou quatre expériences car les chauffes successives qu'elle subit accroissent son degré de condensation en donnant une résine plus dure mais plus cassante et, par suite, moins facile à serrer convenablement.

Le joint est maintenu, ainsi que nous l'avons dit, à une température de 150°-160° C. à l'aide d'une petite étuve verticale à air placée à la sortie du four (fig. 3, projection verticale). Après fixation du tube d'argent, on place un collier de plomb autour du système vis-écrou. Ce collier porte un trou afin de mettre le réservoir d'un thermomètre à mercure *t'* au contact même de l'écrou ; la température indiquée est ainsi celle du joint lui-même.

§ 3. — CONDUITE D'UNE MESURE

Avant toute expérience, le tube de platine et le raccord-spirale jusqu'au robinet sont desséchés par un courant d'azote très sec (barbotage dans de l'acide sulfurique, colonne à ponce sulfurique, colonne à ponce phosphorique).

La nacelle de platine est chargée, et avant de faire les jonctions, le fluorure mis en place est desséché à nouveau. Pour cela, le chauffage du four étant commencé, un nouveau courant d'azote est envoyé pendant quelques instants.

Le four est alors assemblé au raccord-spirale. Le tube d'argent, après avoir été taré muni de ses bouchons, est vissé à chaud (100° C. environ). Le tube en U à ponce sulfurique est fixé à son extrémité. Le collier de plomb qui entoure l'écrou de fixation du tube d'argent est mis en place ainsi que l'étuve à air que l'on porte à la température précédemment indiquée.

Après avoir purgé l'appareil producteur de vapeur d'eau

(fig. 1) par l'intermédiaire de R_1 à l'aide d'un tube à hydrogène, les grilles sont allumées et l'étuve du raccord-spirale portée à la température de 125° - 130° C. Pendant cette manœuvre le tube à oxyde de cuivre est mis directement en relation avec l'atmosphère au moyen du robinet R_3 , de sorte que la vapeur s'échappe à l'extérieur. Lorsque la température est suffisante (rouge sombre) on vérifie qu'il ne passe plus d'hydrogène en constatant sur une cuve à eau l'absence de dégagement gazeux.

On met alors les grilles en relation avec les gazomètres. Le débit désiré est établi durant quelques instants jusqu'à régime parfaitement stable.

Le tube d'argent est plongé dans l'air liquide. Toutes les températures sont vérifiées à nouveau. On envoie alors la vapeur d'eau dans le tube de platine à l'aide de R_3 en notant l'heure et la hauteur du gazomètre.

Lorsque l'appareil a été traversé par un volume d'hydrogène voisin de 100 cm^3 , l'expérience est interrompue. Après avoir noté l'heure, le tube de platine est isolé avec le robinet R_3 . Le gazomètre est arrêté et sa hauteur d'eau inscrite.

On sépare le tube d'argent, on le pèse avec ses bouchons. Il suffit ensuite de balayer ce tube avec un courant d'eau et de doser dans une capsule d'argent l'acide fluorhydrique formé. Ce dosage s'effectue en ajoutant un volume connu de soude de titre convenable dont l'excès est mesuré à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique, à chaud, en présence de phtaléine.

§ 4. — CALCUL DE LA VITESSE DU COURANT DE VAPEUR D'EAU

Connaissant la quantité d'hydrogène utilisée au cours d'une expérience, il serait facile de calculer le volume de l'eau qui a traversé l'appareil en une minute. Nous préférons opérer de la façon suivante :

L'eau qui s'est déplacée entre le moment où on a établi la communication vers le tube à réaction et celui où elle a été supprimée se compose de deux parties : tout d'abord, celle qui occupe le volume mort compris entre le robinet R_3 et la nacelle ; un jaugeage nous a appris que cet espace a un volume de 20 cm^3 . Ensuite, l'eau recueillie dans le tube et l'eau qui a donné naissance à l'acide fluorhydrique. Nous négligeons le volume du tube de platine de 2 mm. de diamètre compris entre la nacelle et le tube récepteur.

Supposons que l'analyse nous ait donné les résultats suivants :

Poids de solution	0 g. 0625
Poids de FH dosé volumétriquement. . .	0 g. 0160
Poids de l'eau	0 g. 0465

Le volume occupé dans les conditions normales a pour valeur :

Volume de FH	17 cm^3 9
Volume de OH^2	57 cm^3 8

Or, une molécule d'eau engendrant deux molécules d'acide, il en résulte que l'eau qui correspond à l'acide fluorhydrique avait un volume égal à la moitié du volume de cet acide.

Volume de FH en eau	8 cm^3 9
Volume de OH^2	57 cm^3 8
Volume total	$66 \text{ cm}^3 7 + 20 \text{ cm}^3$ (espace mort)
	$= 86 \text{ cm}^3 7.$

Si l'expérience a duré 5 min. 5, la vitesse a donc été de $15 \text{ cm}^3 8$ par minute.

L'observation directe du volume d'hydrogène mis en œuvre nous donne un contrôle du bon état de marche de l'ensemble de l'appareil.

§ 5. — QUANTITÉ D'EAU MISE EN EXPÉRIENCE

Elle dépend avant tout de la plus ou moins grande facilité d'attaque du fluorure. Et seuls, quelques essais préliminaires à température constante peuvent nous renseigner.

Pour diminuer l'erreur relative de chaque mesure on est tenté de recueillir le plus possible de solution et par suite de faire passer une quantité d'eau importante. Or, il faut prendre la précaution de ne pas épuiser complètement le contenu de la nacelle, sinon on supprime l'un des constituants de l'équilibre : le fluorure. Sans aller à une transformation complète, on risque d'attaquer une trop grande partie du fluorure et de recueillir en fin d'expérience une solution moins riche en acide fluorhydrique qu'elle ne l'était au début ; il en résulterait une erreur par défaut en acide lors du dosage volumétrique.

Si l'action de l'eau conduit à un oxyde de couleur différente de celle du fluorure (cas du cuivre), l'examen de la nacelle permet de tirer immédiatement une conclusion. Il suffit d'envoyer la quantité d'eau voulue pour ne colorer fortement que la première moitié de la nacelle. Si l'oxyde est de même couleur que le fluorure, on ne peut opérer ainsi. On fait à température et à vitesse constantes une série de mesures avec des masses d'eau décroissantes, les premières étant nettement trop fortes ; la concentration croît lorsque la masse d'eau diminue ; elle reste constante à partir de l'essai pour lequel il subsiste un excès suffisant de fluorure. Il n'y a plus qu'à choisir la quantité d'eau qui donne toute sécurité.

Pratiquement, le volume de vapeur d'eau mis en jeu varie de 60 cm³ pour les fluorures facilement attaquables, à 200 cm³ pour les plus stables :

CHAPITRE III

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

NOTATIONS

t	température centigrade en degrés C.
T	température absolue en degrés K.
log.	logarithme décimal.
Log.	logarithme népérien.
K_p	constante d'équilibre à pression constante.
Q_p	chaleur de réaction à pression constante.
C_p	chaleur spécifique moléculaire à pression constante.
cal.	petites calories.
K. cal.	grandes calories ou kilocalories.

§ 1. — PRÉPARATION DES FLUORURES

Pour opérer avec toute la certitude désirable nous avons préparé les fluorures anhydres que nous avons étudiés.

Nous sommes toujours parti de produits purs que nous avons fait cristalliser lorsque cela nous a été possible. L'acide fluorhydrique anhydre est une matière première que nous avons souvent utilisée pour un grand nombre de fluorures. Nous l'avons préparé à l'état de pureté par la méthode de Frémy en décomposant par la chaleur du fluorure suracide de potassium FK.FH. La distillation a été opérée dans une cornue de cuivre chauffée électriquement et sans brutalité pour éviter l'entraînement d'un peu de sel fondu. Le fluo-

rure FK.FH avait été préparé au préalable à partir de carbonate de potassium et d'acide fluorhydrique débarrassé d'acide hydrofluosilicique; la cristallisation du sel au cours de sa préparation avait été troublée par une agitation énergique afin d'obtenir un produit microcristallin.

Les méthodes de préparation que nous avons suivies sont toutes connues depuis longtemps, c'est pourquoi, dans le contrôle de la pureté des produits préparés, nous nous sommes borné au dosage du métal, laissant de côté la détermination du fluor.

Nous nous sommes étendu un peu longuement sur quelques préparations afin de permettre au lecteur de profiter de quelques observations personnelles susceptibles de le conduire, dès le premier essai, aux fluorures purs. On trouvera ainsi dans ce travail un recueil de préparations vraiment pratiques des fluorures anhydres.

§ 2. — FLUORURE DE CUIVRE DIVALENT

Préparation. — Les préparations par voie humide donnent un fluorure mêlé d'oxyfluorure dont il est très pénible de se débarrasser. Ce fait nous a conduit à utiliser une méthode par voie sèche.

Au rouge le fluor se combine avec le cuivre, mais cette action ne peut être adoptée pour une préparation; c'est plutôt un mode de formation. En effet, le cuivre s'attaque très difficilement, il se recouvre d'une croûte blanche protectrice de fluorure de cuivre. Même en employant des faisceaux de fils de cuivre que l'on bat périodiquement, ce procédé est lent et après essai nous l'avons abandonné. Le cuivre réduit, en poudre, ne convient pas non plus, car tous les grains se trouvent agglomérés par le fluorure formé et donnent une masse compacte sur laquelle le fluor n'a plus de prise. Il est possible d'avoir le fluorure anhydre en faisant passer un courant d'acide anhydre sur de l'oxyde de cuivre

au rouge naissant. Si l'oxyde a été trop calciné pendant sa préparation, l'attaque est difficile, même à 500° C. C'est pourquoi nous avons essayé, au lieu de préparer l'oxyde, d'attaquer le carbonate basique de cuivre par l'acide fluorhydrique anhydre ; par ce procédé, l'élimination de l'eau formée est activée par le dégagement de gaz carbonique. Cette préparation rentre dans la méthode générale indiquée par Poulenc (5) : action de l'acide anhydre sur les oxydes ou sur les substances susceptibles de donner ces oxydes par chauffage.

Le carbonate pur est disposé dans une nacelle de cuivre, le tout est introduit dans un tube également en cuivre chauffé électriquement dans lequel circule un courant d'acide préparé par la méthode de Frémy. Le chauffage est fait progressivement en courant fluorhydrique. La température est maintenue 1/2 heure à 150° C., puis 1/2 heure à 400° C. Le refroidissement est fait en courant d'acide fluorhydrique et on ouvre le tube seulement à la température ordinaire. S'il reste quelques traces de carbonate une nouvelle opération conduit au fluorure pur.

Le fluorure de cuivre divalent est parfaitement blanc.

Dosage du cuivre. — Une calcination à l'air libre transforme intégralement le fluorure cuivrique en oxyde correspondant OCu . Il suffit donc de chauffer un poids connu de fluorure dans une capsule de platine. Une nouvelle pesée donne le poids de l'oxyde qui a pris naissance.

L'analyse ainsi conduite nous donne une teneur en cuivre de 62,4 o/o. La théorie exige 62,6 o/o.

Résultats expérimentaux. — La technique du dosage de l'eau et de l'acide fluorhydrique a été décrite précédemment. La soude et l'acide chlorhydrique utilisés ont un titre voisin de N/5.

La concentration en acide fluorhydrique est exprimée en volume par rapport au volume total de la vapeur d'eau et de l'acide fluorhydrique. Ces volumes sont calculés dans les conditions normales de température et de pression.

Les chiffres obtenus sont rassemblés dans le tableau I et représentés sur le graphique correspondant de la figure 5.

Nous n'avons pas poussé au delà de 71 o/o, car au-dessus de cette concentration il est difficile d'éviter des pertes par volatilité.

TABLEAU I

Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume	Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume
300° C.	18	10,7	395° C.	12,5	48,3
	9,25	13,5		8,7	48,8
	5,55	14,6		6	48
	0	16		0	48,5
340° C.	12,35	20,6	450° C.	11,85	71,25
	10,85	21,1		10,15	71
	7,5	22,9		7,9	71,1
	5,3	22,7		0	71,5
	0	24,5			

Dans ce tableau ainsi que dans ceux qui suivent, la vitesse du courant de vapeur d'eau est exprimée en centimètres cubes par minute, la concentration en acide fluorhydrique est relative au volume total de la vapeur d'eau et de l'acide fluorhydrique.

Etude du résidu. — Le contenu de la nacelle, après action d'un excès de vapeur d'eau, se présente sous la forme d'une poudre entièrement noire. Elle ne contient plus de fluor et sa calcination n'amène aucune perte de poids. C'est de l'oxyde de cuivre OCu.

Il est inutile de faire l'étude du résidu pour chacune des températures du tableau I. En effet, la représentation graphique de la concentration en fonction de la température ne montre pas de changement brusque de direction, ce qui prouve que dans l'intervalle de température considéré nous avons toujours affaire à la même réaction et aux mêmes

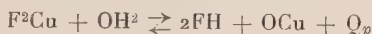
constituants. Il suffit donc de considérer le résidu à la température moyenne de nos mesures.



Fig. 5.

Nous verrons par la suite qu'il en est de même pour tous les fluorures que nous avons envisagés. Les oxyfluorures, s'ils existent, sont donc complètement détruits aux températures de nos expériences.

Calcul de la constante d'équilibre et de la chaleur de réaction. — La constante d'équilibre de la réaction :



étudiée à pression constante a pour expression :

$$K_p = \frac{p_{\text{FH}}^2}{p_{\text{OH}_2}}.$$

La somme des pressions partielles est égale à une atmosphère prise comme unité :

$$p_{\text{FH}} + p_{\text{OH}_2} = 1.$$

D'autre part le rapport des volumes d'acide fluorhydrique et de vapeur d'eau calculés dans les conditions normales est égal au rapport des pressions partielles.

$$\frac{v_{\text{FH}}}{v_{\text{OH}_2}} = \frac{p_{\text{FH}}}{p_{\text{OH}_2}} = k.$$

On peut donc écrire tous calculs faits :

$$K_p = \frac{k^2}{k + 1}.$$

A partir du rapport des volumes occupés dans les conditions normales par l'acide fluorhydrique et la vapeur d'eau à l'équilibre, il est donc possible de calculer la valeur de la constante d'équilibre K_p .

Le tableau II donne l'ensemble des calculs effectués.

La variation de $\log. K_p$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est représentée sur le graphique de la figure 6.

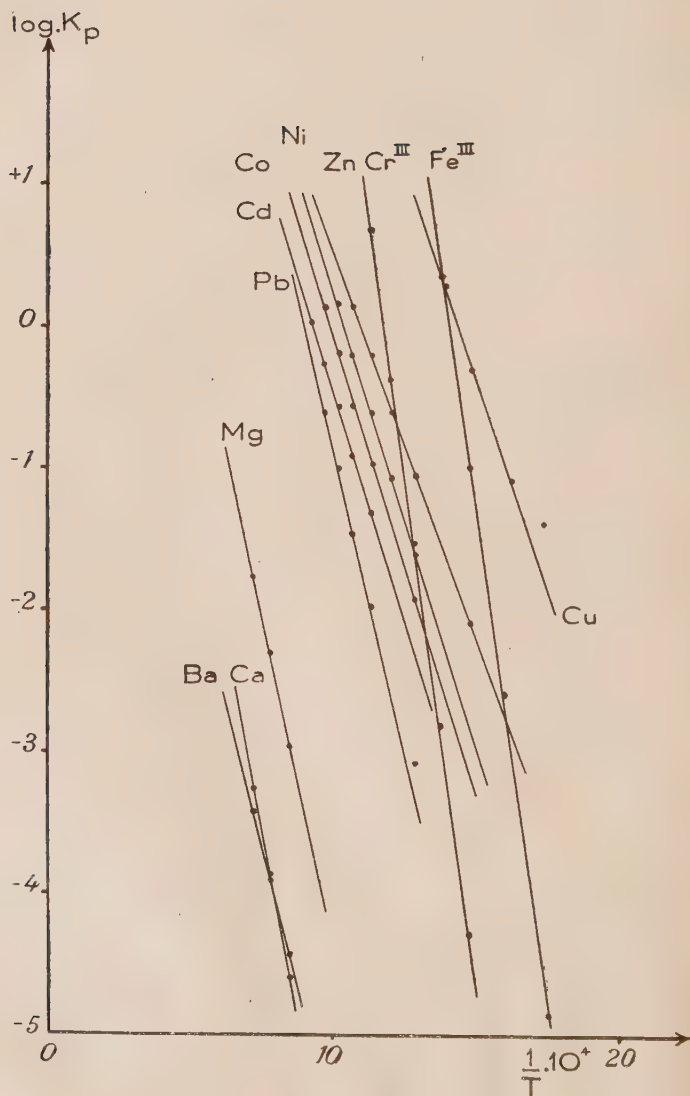


Fig. 6.

La chaleur de réaction et la constante d'équilibre sont liées par la relation de Van t'Hoff :

$$\frac{d \text{Log. } K_p}{dT} = - \frac{Q_p}{RT^2}.$$

Si nous supposons que la chaleur de réaction est indépendante de la température, l'intégration de cette équation nous donne la valeur de $\text{Log. } K_p$ en fonction de la température :

$$\text{Log. } K_p = \frac{Q_p}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{Cte.}$$

Ce qui veut dire que la courbe représentant $\text{Log. } K_p$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est une droite de coefficient angulaire $-\frac{Q_p}{R}$ dans un intervalle de température $T \dots T'$ suffisamment restreint pour que la chaleur de réaction ne varie pas sensiblement.

Connaissant les valeurs de K_p et de K'_p relatives aux températures T et T' , on peut calculer la chaleur de réaction pour la température $\frac{T + T'}{2}$

$$Q_p \text{ cal.} = (\text{Log. } K'_p - \text{Log. } K_p) \frac{T \cdot T'}{T - T'} \cdot \frac{R}{J}.$$

L'examen du graphique de la figure 6 nous montre que dans l'intervalle de température qui s'étend de 340° C. à 450° C. la courbe est sensiblement rectiligne, ce qui nous permet de calculer Q_p .

Nous obtenons :

$$\begin{array}{ll} \text{de 340° C. à 395° C.} & Q_p = - 25\,900 \text{ cal.} \\ 395° \text{ C. à 450° C.} & - 24\,450 \text{ cal.} \end{array}$$

C'est-à-dire que de 340° C. à 450° C. la chaleur de réaction est égale à $- 25\,200$ cal.

TABLEAU II

t	T	$\frac{1}{T}$	Concentration o/o en volume	$k = \frac{p_{FH}}{p_{OH^2}}$	log. K_p
300° C.	573	0,00174	16	0,1905	— 1,41595
340° C.	513	0,00163	24,5	0,3245	— 1,0993
395° C.	668	0,00149	48,5	0,9417	— 0,34036
450° C.	723	0,00138	71,5	2,509	+ 0,25382

§ 3. — FLUORURE D'ARGENT

Préparation. — Pour préparer le fluorure d'argent nous suivons la méthode de Gore (6) telle que Moissan la précise dans son ouvrage intitulé : « Le Fluor et ses composés » (7).

De l'argent pur est dissous dans de l'acide nitrique. La solution de nitrate ainsi obtenue est précipitée par une solution de carbonate acide de sodium ; le précipité jaune de carbonate d'argent est lavé plusieurs fois par décantation. D'autre part, on fait une solution d'acide fluorhydrique pur en recueillant dans une bouteille d'argent contenant de l'eau de l'acide anhydre préparé par décomposition du fluorure FK.FH. Le carbonate est placé dans une capsule de platine et dissous dans l'acide fluorhydrique. On évapore immédiatement la solution en terminant au bain de sable. Le produit obtenu est noirâtre. On remet en solution, on filtre dans une capsule de platine. La liqueur préparée est absolument limpide, il ne reste qu'à l'évaporer dans le vide en présence d'acide sulfurique en prenant soin de briser de temps en temps la croûte formée à la surface. En un ou deux jours on a un produit opaque, jaune, d'aspect fibreux.

Ce fluorure absorbe l'eau avec une très grande avidité et il est difficile dans le cours d'un dosage d'éviter la fixation de ce composé. C'est pourquoi l'analyse donne une teneur en argent un peu plus faible que ne l'indique la formule.

Dosage de l'argent. — Le fluorure est mis en solution et précipité à l'ébullition à l'état de chlorure au moyen d'une solution diluée d'acide chlorhydrique.

Nous trouvons une teneur en argent de 84,2 o/o (théorie : 85,02).

Résultats expérimentaux. — L'acidité est mesurée à l'aide de solutions de soude et d'acide chlorhydrique de titre N/20.

Le tableau III donne la variation de la teneur en acide fluorhydrique de 200° C. à 400° C. Nous n'avons pas poussé au delà de 400° C. car à cette température nous avons constaté la présence d'argent dans l'eau de lavage du tube récepteur. Du fluorure d'argent est donc entraîné. Il en résulte une erreur lors de la pesée du tube récepteur puisque le poids de fluorure entraîné est compté pour de l'eau.

TABLEAU III

Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume	Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume
200° C.	11	2,87	350° C.	12,2	19,7
	7,65	2,85		9,55	18,5
	6,85	2,84		5	20,2
	0	3		0	20
300° C.	11,7	11,8	400° C.	10,5	40,8
	6,8	11,3		8,45	39,1
	4,85	12		7,3	41,5
	0	12		0	41,5

Analyse du résidu. — Un gros excès de vapeur d'eau est envoyé à 350° C. sur la nacelle de platine chargée de fluorure d'argent.

Après expérience, la nacelle contient une masse blanche d'aspect métallique. Un poids connu de ce résidu, attaqué par de l'acide azotique est dissous sans difficulté, puis préci-

pité à chaud à l'état de chlorure d'argent. L'analyse nous indique que le contenu de la nacelle titre 99,3 o/o d'argent. L'action de la vapeur d'eau conduit donc directement au métal. Cela ne peut nous étonner puisque l'argent est extrêmement difficile à oxyder.

Il en résulte que nous n'avons pas ici un véritable équilibre puisque l'acide fluorhydrique n'attaque pas l'argent. Nous ne pouvons donc pas calculer de constante d'équilibre.

§ 4. — FLUORURE DE MAGNÉSIUM.

Préparation. — Dans une capsule de platine on attaque du carbonate de magnésie avec une solution d'acide fluorhydrique (8). On fait tomber le carbonate dans l'acide en prenant la précaution de rester en excès d'acide, ce qui se vérifie avec l'effervescence produite par une nouvelle quantité de carbonate. On laisse digérer 12 heures en remuant de temps à autre, on filtre sur un entonnoir en résine synthétique, on sèche à l'étuve et on calcine légèrement vers 300° C. pour terminer la dessiccation.

Le fluorure de magnésium se présente sous l'aspect d'une poudre blanche.

Dosage du magnésium. — On chasse l'acide fluorhydrique par de l'acide sulfurique. Un poids donné de fluorure est attaqué par l'acide sulfurique dilué au demi. On met au bain-marie pour obtenir la dissolution complète, on évapore et on calcine au rouge. Le poids de sulfate formé permet le calcul du poids du magnésium.

Nous trouvons 38,7 o/o de magnésium (théorie : 39,02).

Résultats expérimentaux. — Le fluorure de magnésium résiste assez bien à la vapeur d'eau mais moins cependant que les fluorures alcalino-terreux, ce qui est normal.

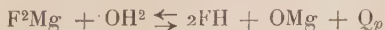
Les concentrations observées se trouvent dans le tableau IV et sur le graphique de la figure 6.

TABLEAU IV

Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume	Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume
900° C.	14,35	3,03	1 100° C.	13,2	10,9
	9,75	3		7	12
	6,2	3,23		6,75	11,7
	4,75	3,16		4,5	12
	0	3,45		0	12
1 000° C.	17	6,37			
	9,9	6,57			
	6,4	6,6			
	4,45	6,55			
	0	6,6			

Etude du résidu. — Avec un excès de vapeur d'eau nous ne pouvons obtenir la transformation intégrale en oxyde de magnésium. Le fluorure de magnésium a la propriété de s'agglomérer en une masse assez dure, compacte, qui se laisse mal pénétrer par la vapeur d'eau. L'analyse faite sur les produits résultant de divers essais ne nous donne pas de chiffres constants. Nous avons toujours une petite partie de fluorure non attaquée. Malgré cette constatation il est permis de conclure que l'action de la vapeur d'eau conduit à l'oxyde OMg.

Calcul de la constante d'équilibre et de la chaleur de réaction. — Les valeurs de la constante de l'équilibre :



sont dans le tableau V.

Il faut nous demander si nous avons bien affaire uniquement à cette réaction. En effet, l'eau se dissocie à haute température et donne de l'hydrogène et de l'oxygène susceptibles d'agir chacun pour son propre compte sur le fluorure de magnésium. A 1 100° C. le degré de dissociation α de l'eau est inférieur à 0,01. Les faibles quantités d'oxygène et d'hy-

drogène formées amènent des perturbations qui sont certainement inférieures aux erreurs de nos mesures. C'est pourquoi nous ne tenons pas compte de ce phénomène.

TABLEAU V

t	T	$\frac{1}{T}$	Concentration en volume	$k = \frac{p_{FH}}{p_{OH^2}}$	$\log. K_p$
900° C.	1 173	0,000852	3,15	0,03252	— 2,98960
1 000° C.	1 273	0,000786	6,6	0,07066	— 2,33131
1 100° C.	1 373	0,000728	12	0,1362	— 1,78710

A partir de ces chiffres on calcule la chaleur de réaction et on trouve :

$$\begin{array}{ll} \text{De } 900^\circ \text{ C. à } 1\,000^\circ \text{ C.} & Q_p = -45\,000 \text{ cal.} \\ 1\,000^\circ \text{ C. à } 1\,100^\circ \text{ C.} & -43\,560 \text{ cal.} \end{array}$$

soit en moyenne de 900° C. à 1.100° C. :

$$Q_p = -44\,300 \text{ cal.}$$

§ 5. — FLUORURE DE CALCIUM

Préparation. — Le fluorure de calcium se prépare en précipitant une solution de fluorure de potassium FK par une solution de chlorure de calcium.

Il faut avoir soin d'opérer en liqueurs très étendues et à l'ébullition, sinon on a un précipité extrêmement gélatineux qui, au bout de deux ou trois lavages, ne se décante plus et devient impossible à filtrer. En prenant les précautions indiquées, le lavage est possible jusqu'à élimination totale du chlorure.

Le fluorure de calcium est blanc.

Dosage du calcium. — Le dosage se fait par l'action classique de l'acide sulfurique. On opère dans un creuset de pla-

tine, on sèche avec soin et on calcine. La pesée du sulfate de calcium donne une teneur en métal de 51,2 o/o (théorie : 51,32 o/o).

Résultats expérimentaux. — Le fluorure de calcium est très résistant à la vapeur d'eau. Le tableau VI nous montre qu'à 1000° C. l'équilibre s'établit pour une concentration de 1,15 o/o seulement d'acide fluorhydrique. Cette constatation confirme la valeur du fluorure de calcium comme forme de dosage du fluor. Si on calcine ce produit bien séché en creuset fermé, à une température inférieure à 1000° C., la perte de poids est certainement négligeable. Une calcination ainsi conduite donne un produit qui ne contient pas de chaux [Mougnaud (9)].

TABLEAU VI

Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume	Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume
900° C.	13,8	0,46	1100° C.	17	2,27
	11	0,46		9,6	2,25
	4,8	0,5		5,5	2,28
	0	0,5		0	2,3
1000° C.	14,2	1,15			
	8,2	1,14			
	5,25	1,16			
	0	1,15			

Etude du résidu. — Par chauffage, le fluorure de calcium s'agglomère en une masse plus ou moins compacte suivant la température à laquelle il a été porté. C'est cette propriété d'ailleurs qui a permis la fabrication de la porcelaine de fluorine. Mais cette agglomération empêche d'obtenir de la chaux pure dans notre appareil. En effet, l'eau n'arrive pas à pénétrer au centre des petits grains de fluorure et la transformation est incomplète. Nous ne pouvons pas définir quan-

titativement le contenu de la nacelle, mais par contre il est facile de montrer qu'une grande partie du produit possède des propriétés alcalines.

Calcul de la constante d'équilibre et de la chaleur de réaction. — L'équilibre est étudié aux températures de 900, 1000, 1100° C.

Nous négligeons ici également la dissociation de l'eau, d'autant plus que la compacité du fluorure chauffé empêche vraisemblablement d'arriver très près de la valeur réelle de la pression partielle d'acide fluorhydrique correspondant à l'équilibre.

TABLEAU VII

t	T	$\frac{1}{T}$	Concentration en volume	$k = \frac{p_{FH}}{p_{OH^2}}$	log. K_p
900° C.	1 173	0,000852	0,5	0,00502	— 4,60077
1 000° C.	1 273	0,000786	1,15	0,0116	— 3,87609
1 100° C.	1 373	0,000728	2,3	0,0235	— 3,26795

Les valeurs trouvées pour log. K_p en fonction de T permettent de calculer la chaleur de réaction :

$$\begin{array}{ll} \text{De } 900^\circ \text{ C. à } 1000^\circ \text{ C.} & Q_p = -48410 \text{ cal.} \\ 1000^\circ \text{ C. à } 1100^\circ \text{ C.} & -48660 \text{ cal.} \end{array}$$

Ce qui donne en moyenne de 900° C. à 1100° C. :

$$Q_p = -48500 \text{ cal.}$$

§ 6. — FLUORURE DE BARYUM

Préparation. — La préparation est analogue à celle du fluorure de calcium. Il faut prendre quelques précautions pour obtenir un produit pur. La précipitation doit être faite en versant le chlorure de baryum dans la solution de fluorure

de potassium. Cette dernière solution doit être en excès. Le mélange est réalisé à l'ébullition. La solution de fluorure est au 1/100^e et celle de chlorure hydraté à 3,6 o/o [Moissan (10)].

On a ainsi un fluorure cristallin très facile à laver. Si au contraire on emploie des liqueurs concentrées le précipité est gélatineux et il est impossible à filtrer.

Dosage du baryum. — On transforme le fluorure en sulfate à l'aide d'acide sulfurique. On dessèche au bain d'air et on calcine.

Ce dosage nous donne 78,2 o/o de baryum (Théorie : 78,33 o/o).

Résultats expérimentaux. — L'examen du graphique 5 et du tableau VIII montre que ce fluorure possède des propriétés très voisines de celles du fluorure de calcium. Les concentrations obtenues sont du même ordre de grandeur.

Etude du résidu. — Comme avec le fluorure de calcium nous ne pouvons pas obtenir de l'oxyde exempt de fluorure. La prise en masse s'oppose à une transformation totale facile. Nous pouvons seulement mettre en évidence les propriétés basiques du résidu.

Calcul de la constante d'équilibre et de la chaleur de réaction. — Les remarques précédemment faites au sujet de la dissociation de l'eau sont naturellement valables ici.

Le tableau IX donne les valeurs de $\log. K_p$ aux températures étudiées.

Ces valeurs nous conduisent pour les chaleurs de réaction à pression constante aux chiffres suivants :

De 900° C. à 1 000° C.	$Q_p = - 35\,980 \text{ cal.}$
1 000° C. à 1 100° C.	$- 38\,520 \text{ cal.}$

Soit de 900° C. à 1 100° C. :

$$Q_p = - 37\,250 \text{ cal.}$$

TABLEAU VIII

Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume	Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume
900° C.	14,75	0,60	1 100° C.	15,3	1,6
	8,3	0,59		8	1,95
	6,7	0,61		5,7	1,82
	5,65	0,60		5	1,94
	0	0,60		0	1,9
1 000° C.	16,2	1,07			
	9,2	1,12			
	4,6	1,08			
	0	1,1			

TABLEAU IX

t	T	$\frac{1}{T}$	Concentration en volume	$k = \frac{P_{FH}}{P_{OH^2}}$	log. K_p
900° C.	1 173	0,000852	0,6	0,00604	— 4,44054
1 000° C.	1 273	0,000786	1,1	0,0111	— 3,91415
1 100° C.	1 373	0,000728	1,9	0,0194	— 3,43274

§ 7. — FLUORURE DE ZINC

Préparation. — Nous avons choisi la préparation suivante qui conduit facilement au fluorure anhydre F^2Zn .

Du carbonate de zinc pur est dissous dans une solution d'acide fluorhydrique placée dans une capsule d'argent. Il se forme un précipité de fluorure hydraté $F^2Zn \cdot 4OH^2$. Comme nous restons en léger excès d'acidité et que ce fluorure est soluble dans l'acide fluorhydrique, nous évaporons au bain-marie. Le sel ainsi préparé est pulvérisé et mis dans une étuve à 100° où il se déshydrate entièrement en donnant le fluorure anhydre F^2Zn de couleur blanche (11).

Dosage du zinc. — Le contrôle de la pureté du fluorure se fait par dosage du zinc. Ce dosage est effectué en pesant le zinc à l'état d'oxyde. Un poids déterminé de fluorure est attaqué par de l'acide sulfurique, au bain-marie, dans un creuset de platine. On évapore ensuite au bain d'air la majeure partie de l'acide sulfurique. On reprend par l'eau, on se met en acidité acétique et on précipite par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure est ensuite lavé, puis dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. On précipite enfin le zinc à l'état de carbonate que l'on calcine.

L'analyse montre que le fluorure préparé contient 63 o/o de zinc (théorie : 63,25).

Résultats expérimentaux. — Le titre des liqueurs de soude et d'acide chlorhydrique utilisées est voisin de N/20.

TABLEAU X

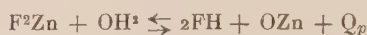
Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume	Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume
400° C.	16,6	7,3	600° C.	13,75	51,2
	10,5	8,1		13,65	52,5
	7,4	8,95		8,25	52,1
	6,3	7,75		5,85	52,8
	5,3	8		0	52,5
	0	8,5			
500° C.	13,6	23,5	650° C.	12,8	64,7
	12,5	22,9		10	63,5
	6,45	23,8		8	66,5
	4,9	24,7		6,3	66
	0	25		0	66
550° C.	13,3	38,2			
	10,9	36,8			
	8,75	37,7			
	6,5	37,2			
	5,6	38			
	0	38			

Analyse du résidu. — Le zinc contenu dans le résidu est dosé de la même manière que dans le fluorure : précipita-

tion du zinc en sulfure avant transformation en carbonate et en oxyde.

Après action d'un excès de vapeur d'eau, la nacelle contient de l'oxyde de zinc. En effet, le produit résiduaire a une teneur en zinc de 79,9 o/o (théorie : 80,34 o/o).

Calcul de la constante d'équilibre et de la chaleur de réaction. — La constante d'équilibre K_p de la réaction réversible :



s'exprime par le rapport $\frac{k^2}{k+1} \left(k = \frac{p_{\text{FH}}}{p_{\text{OH}^2}} \right)$.

Le tableau XI et le graphique de la figure 6 montrent les variations de K_p en fonction de $\frac{1}{T}$.

TABLEAU XI

t	T	$\frac{1}{T}$	Concentration en volume	$k = \frac{p_{\text{FH}}}{p_{\text{OH}^2}}$	log. K_p
400° C.	673	0,001485	8,5	0,0929	— 2,10254
500° C.	773	0,00129	25	0,3333	— 1,07925
550° C.	823	0,001215	38	0,6129	— 0,63282
600° C.	873	0,001145	52,5	1,105	— 0,23653
650° C.	923	0,00108	66	1,941	+ 0,10756

Pour calculer la chaleur de réaction à pression constante, il suffit d'utiliser la relation qui l'exprime en fonction de log. K_p et de T :

$$Q_p \text{ cal.} = (\text{Log. } K'_p - \text{Log. } K_p) \frac{T \cdot T'}{T - T'} \cdot \frac{R}{J}.$$

Nous trouvons :

De 500° C. à 550° C.	$Q_p = -25\,990 \text{ cal.}$
550° C. à 600° C.	— 26 090 cal.
600° C. à 650° C.	— 25 360 cal.

Ce qui donne de 500° C. à 650° C. :

$$Q_p = - 25\,800 \text{ cal.}$$

§ 8. — FLUORURE DE CADMIUM

Préparation. — Nous préparons le fluorure de cadmium par voie sèche en faisant agir l'acide fluorhydrique anhydre sur le carbonate (5). Nous préférons utiliser le carbonate plutôt que l'oxyde, car l'attaque est facilitée par le départ de gaz carbonique. En effet, il y a formation d'oxyde naissant qui réagit avec plus de facilité; d'autre part, le dégagement de gaz carbonique entraîne l'eau produite par la réaction, ce qui facilite l'obtention d'un produit anhydre. C'est cette méthode que nous avons utilisée pour le fluorure de cuivre divalent.

L'action du gaz fluorhydrique a lieu dans un tube de cuivre porté à 400°-450° C. dans lequel est placée une nacelle de porcelaine de fluorine contenant le carbonate.

Le carbonate est obtenu par double décomposition entre une solution de sulfate de cadmium et une solution de carbonate de potassium. Le précipité est lavé, puis séché.

Le fluorure de cadmium est blanc, très légèrement grisâtre.

Dosage du cadmium. — Un poids connu de fluorure de cadmium est attaqué dans un creuset de platine par de l'acide sulfurique. On sèche au bain d'air et on calcine au rouge pendant quelques instants.

Ce dosage nous indique que le fluorure préparé contient 74,8 o/o de cadmium (théorie : 74,73 o/o).

Résultats expérimentaux. — Les liqueurs utilisées au cours du dosage sont décimales. Les concentrations trouvées en faisant varier la température sont représentées sur le graphique 5 et groupées dans le tableau XII.

TABLEAU XII

Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume	Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume
600° C.	15	18,8	750° C.	15,5	49,5
	6,85	18,6		12,7	50,5
	6,4	18,8		8,7	50
	5	18,8		7	50,8
	0	19		0	50,5
650° C.	15	28,2	800° C.	18	60,7
	12	28,9		10,6	60,5
	7,2	28,5		5,5	61
	6,75	28,5		0	61
	0	28,5			
700° C.	12	38,5			
	6,9	38,5			
	5	39			
	4,5	39,5			
	0	39			

Analyse du résidu. — Le résidu blanc obtenu après chauffage en présence d'un excès de vapeur d'eau est dissous dans de l'acide sulfurique étendu. La solution est évaporée, puis calcinée. Le cadmium, ainsi pesé à l'état de sulfate, entre dans la proportion de 87,7 o/o dans le résidu traité. Ce résidu est donc de l'oxyde de cadmium OCd, puisque la théorie prévoit pour ce corps 87,54 o/o de métal.

Calcul de la constante d'équilibre et de la chaleur de réaction. — Dans le tableau XIII sont portées les valeurs de $k = \frac{p_{\text{FH}}}{p_{\text{OH}^2}}$ et de $\log. K_p = \frac{p^2_{\text{FN}}}{p_{\text{OH}^2}}$ en fonction des températures absolues.

TABLEAU XIII

t	T	$\frac{1}{T}$	Concentration en volume	$k = \frac{p_{FH}}{p_{OH}^2}$	$\log. K_p$
600° C.	873	0,00114	19	0,2345	— 1,35121
650° C.	923	0,00108	28,5	0,3986	— 0,94460
700° C.	973	0,00103	39	0,6393	— 0,60326
750° C.	1 023	0,000975	50,5	1,020	— 0,28815
800° C.	1 073	0,000932	61	1,564	— 0,02044

$\log. K_p$ varie de façon sensiblement linéaire en fonction de $\frac{1}{T}$ (graphique 6).

Les chaleurs de réaction calculées à partir des nombres précédents ont pour valeurs :

De 600° C. à 650° C.	$Q_p = - 30\ 000\ \text{cal.}$
650° C. à 700° C.	— 28 070 cal.
700° C. à 750° C.	— 28 780 cal.
750° C. à 800° C.	— 26 900 cal.

ce qui donne pour l'intervalle 600° C.-800° C. :

$$Q_p = - 28\ 450\ \text{cal.}$$

§ 9. — FLUORURE DE PLOMB

Préparation. — Le fluorure de plomb étant insoluble est préparé par double décomposition entre une solution de nitrate de plomb et de fluorure de potassium. Le précipité blanc obtenu est lavé par décantation, puis sur filtre jusqu'à purification complète. Le lavage est suivi à l'aide de la réaction de l'ion nitrique donnée par une solution sulfurique de diphénylamine.

Le fluorure est ensuite séché à l'étuve à 110° C. C'est une poudre lourde parfaitement blanche.

Dosage du plomb. — Un poids connu de fluorure de

plomb est disposé dans une capsule de platine. On chasse l'acide fluorhydrique par quelques gouttes d'acide sulfurique. On chauffe au bain-marie et on termine au bain d'air. Nous avons un produit titrant 84,35 o/o de plomb (théorie : 84,50 o/o).

Résultats expérimentaux. — Le titre des liqueurs acide et alcaline utilisées est voisin de N/20.

Nous nous arrêtons à une concentration en acide relativement faible (38 o/o). En effet, au-dessus de la température correspondant à cette concentration le contenu de la nacelle est entièrement fondu de sorte que le contact avec la vapeur d'eau est extrêmement réduit.

Ce fait entraîne de tels écarts dans les résultats que ceux-ci ne peuvent être pris en considération.

TABLEAU XIV

Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume	Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume
500° C.	11,6	2,6	700° C.	11,25	25
	7,65	2,78		10,5	25,7
	5,9	2,6		7	26,2
	0	2,8		6,7	25,6
600° C.			750° C.	0	26
	12,3	8,75		16	37,4
	11,7	9,1		14	37,1
	7	8,7		7,5	38
650° C.	6,85	9,2		0	38
	0	9,5			
	12,2	16,6			
	10	15,7			
	6,2	16,9			
	0	16,5			

Etude du résidu. — Après chacune des expériences nous constatons ainsi que nous l'avons dit précédemment, que la partie antérieure de la nacelle contient une masse qui a subi

une fusion. Après action d'un excès de vapeur d'eau, le résidu est entièrement fondu.

On attaque par l'acide sulfurique et on pèse le sulfate obtenu. L'analyse ainsi conduite donne de 86,35 à 87,02 o/o de plomb, suivant les échantillons, alors que l'oxyde en contient 92,82 o/o.

Ces chiffres montrent la présence de fluorure non attaqué (d'ailleurs caractérisé expérimentalement), par suite du peu de surface offerte par le mélange fondu fluorure-oxyde. La transformation complète ne serait possible qu'avec un très grand volume de vapeur d'eau.

Bien que n'ayant pas obtenu l'oxyde OPb pur, nous pouvons affirmer que le produit final est cet oxyde.

D'après Berzélius on arriverait à un oxyfluorure (27). En réalité, on n'a jamais pu préparer ce corps et l'étude thermique du mélange oxyde de plomb-fluorure de plomb, faite par Sandonnini (29), n'a pas mis en évidence de composé de cette nature.

Calcul de la constante d'équilibre et de la chaleur de réaction. — La vapeur d'eau réagit suivant la réaction d'équilibre :



La constante d'équilibre K_p a pour expression :

$$K_p = \frac{k^2}{k + 1}$$

dans laquelle k , ainsi que nous l'avons vu, est égale au rapport des pressions partielles $\frac{p_{FH}}{p_{OH^2}}$.

Les variations de la constante d'équilibre sont rassemblées dans le tableau :

TABLEAU XV

t	T	$\frac{1}{T}$	Concentration en volume	$k = \frac{p_{FH}}{p_{OH}^2}$	$\log. K_p$
500° C.	773	0,00129	2,8	0,0288	— 2,09355
600° C.	873	0,00114	9,5	0,1050	— 2,00098
650° C.	923	0,00108	16,5	0,1976	— 1,48673
700° C.	973	0,00103	26	0,3513	— 1,03940
750° C.	1023	0,000975	38	0,6129	— 0,63382

Ces chiffres nous permettent de calculer la chaleur de réaction à pression constante.

De 600° à 750°, la variation de $\log. K_p$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est linéaire (fig. 6) et dans cet intervalle nous obtenons les valeurs suivantes :

De 600° C. à 650° C.	$Q_p = - 37\,900 \text{ cal.}$
650° C. à 700° C.	$- 36\,800 \text{ cal.}$
700° C. à 750° C.	$- 37\,000 \text{ cal.}$

De 600° C. à 750° C. on peut adopter le chiffre moyen :
— 37 200 cal.

§ 10. — FLUORURE DE CHROME TRIVALENT

Préparation. — Nous faisons agir, ainsi que l'indique Poulenc (5), de l'acide fluorhydrique anhydre sur du chlorure anhydre sublimé. Ce chlorure est mis dans une nacelle de porcelaine de fluorine introduite elle-même dans un tube de cuivre chauffé électriquement.

Il faut atteindre une température plus élevée que celle utilisée avec les fluorures des métaux voisins, cobalt et nickel, sinon la réaction est incomplète et il subsiste une petite quantité de chlorure non attaqué. Il est nécessaire de porter le chlorure à 700° C. pendant une heure.

Le fluorure de chrome trivalent est vert d'eau clair.

Dosage du chrome. — Le dosage du chrome est simple puisqu'il suffit de calciner à l'air une quantité connue de fluorure. Il y a transformation complète en oxyde O^3Cr^2 .

Nous sommes ainsi conduit au chiffre de 47,9 o/o (Théorie : 47,71 o/o).

Résultats expérimentaux. — Des liqueurs décimales d'acide chlorhydrique et de soude servent au dosage volumétrique.

Le tableau XVI et le graphique 5 montrent l'ensemble des résultats.

TABLEAU XVI

Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume	Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume
400° C.	13,2	16,8	550° C.	14	56,2
	9,6	16,3		7	55,8
	5,8	17		4,8	56,5
	4,6	17,5		0	56,5
	0	17,5	600° C.	16,6	69,8
450° C.	14,2	28		7,35	70
	8,6	28,3		5	69,7
	4,75	28,4		0	70
	0	28,5			
500° C.	16,5	41,5			
	11	42,4			
	9,8	41,5			
	5,25	42			
	0	42			

Analyse du résidu. — Le produit contenu dans la nacelle de platine, après action d'un excès de vapeur d'eau, possède une couleur vert foncé. Si on le calcine comme nous l'avons fait pour le fluorure, il ne subit pas de perte sensible, il ne contient plus de fluor, c'est l'oxyde O^3Cr^2 .

Calcul de la constante d'équilibre et de la chaleur de réaction. — L'équilibre étudié s'exprime par l'égalité :



La constante d'équilibre explicitée en fonction des pressions partielles a pour valeur :

$$\text{K}_p = \frac{p_{\text{FH}}^6}{p_{\text{OH}^2}^3} = \left[\frac{p_{\text{FH}}^2}{p_{\text{OH}^2}} \right]^3.$$

Désignons toujours par k le rapport $\frac{p_{\text{FH}}}{p_{\text{OH}^2}}$ comme dans le cas de fluorures de métaux divalents, la constante d'équilibre pourra alors s'écrire :

$$\text{K}_p = \left[\frac{k^2}{k + 1} \right]^3.$$

Dans le tableau XVII sont groupées les valeurs calculées de $\log. \text{K}_p$ aux diverses températures de nos expériences.

TABLEAU XVII

t	T	$\frac{1}{T}$	Concentration en volume	$k = \frac{p_{\text{FH}}}{p_{\text{OH}^2}}$	$\log. \text{K}_p$
400° C.	673	0,00148	17,5	0,2121	— 4,29138
450° C.	723	0,00138	28,5	0,3986	— 2,83386
500° C.	773	0,00129	42	0,7241	— 1,55088
550° C.	823	0,00121	56,5	1,299	— 0,40296
600° C.	873	0,00114	70	2,333	+ 0,63894

En supposant Q_p indépendant de la température dans l'intervalle de 50° C., on obtient, après intégration de :

$$\frac{d \log. \text{K}_p}{dT} = - \frac{\text{Q}_p}{RT^2}.$$

De 400° C. à 450° C.	$\text{Q}_p = - 64\,930 \text{ cal.}$
450° C. à 500° C.	— 65 650 cal.
500° C. à 550° C.	— 66 860 cal.
550° C. à 600° C.	— 68 540 cal.

Si on prend la moyenne, on trouve de 400° C. à 600° C. :

$$Q_p = - 66\,500 \text{ cal.}$$

§ 11. — FLUORURE DE MANGANESE DIVALENT

Préparation. — La préparation utilisée est celle indiquée par Brunner (12) et rappelée par Moissan et Venturi (13).

Du carbonate de manganèse est ajouté peu à peu et en refroidissant à une solution diluée d'acide fluorhydrique placée dans une capsule d'argent. Si le refroidissement est bien fait la liqueur est limpide. Quand tout est dissous, une ébullition légère de quelques minutes précipite le fluorure à l'état anhydre.

On lave par décantation puis au Buchner et on sèche à l'étuve.

Ce fluorure a une couleur rose clair très pâle.

Le carbonate dissous dans l'acide fluorhydrique provient d'une précipitation entre une solution de sulfate de manganèse et de bicarbonate de sodium purs.

Dosage du manganèse. — Le manganèse est dosé en sulfate après attaque du fluorure par de l'acide sulfurique dans un creuset de platine.

La théorie prévoit : 59,11 0/0 et nous trouvons : 59 0/0.

Résultats expérimentaux. — Pour le dosage volumétrique nous utilisons des liqueurs décinormales.

Le tableau XVIII et le graphique 5 donnent les valeurs de la concentration en acide fluorhydrique quand on fait varier la température. Nous ne dépassons pas 800° C., car le fluorure fond à 856° C. L'attaque par la vapeur d'eau du fluorure fondu ne serait alors que superficielle et il faudrait, pour avoir des résultats certains, une vitesse de vapeur d'eau encore plus faible que celles que nous pouvons réaliser avec notre appareil.

L'examen du tableau XVIII montre que le fluorure manga-

neux résiste relativement bien à l'action de la vapeur d'eau, il est beaucoup plus solide que les fluorures des métaux voisins.

TABLEAU XVIII

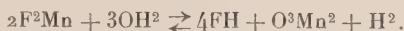
Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume	Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume
500° C.	13	4	700° C.	16	16,7
	7,5	4		8	16,5
	7,3	4,6		6,7	16,5
	6	4,35		4,65	17,2
	0	4,5		0	17
600° C.	14,2	9,8	800° C.	14,5	23,7
	8,3	10,1		8,8	23,8
	7,7	10,4		6,9	23,8
	5,9	10,5		4,85	24
	0	10,5		0	24

Analyse du résidu. — Le résidu noirâtre obtenu après passage d'un excès de vapeur d'eau se dissout très difficilement dans l'acide sulfurique. L'attaque se fait facilement en présence d'eau oxygénée. Le sulfate formé, séché et calciné, est pesé. La teneur en manganèse du résidu varie de 67,2 o/o à 68,4 o/o pour différents essais. Ces chiffres sont voisins de celui qui correspond à l'oxyde de manganèse trivalent $Mn^{2}O^{3}$: 69,59 o/o.

Ainsi nous n'arrivons pas à l'oxyde MnO comme il fallait le prévoir ; aux températures de nos expériences nous obtenons l'oxyde de manganèse trivalent ; ceci est en plein accord avec les observations de Gorgeu (14) et de Dubois (39). Les écarts observés relatifs à la teneur en manganèse viennent du fait que, le fluorure de manganèse étant assez difficile à attaquer, une transformation intégrale du contenu de la nacelle est très longue à réaliser.

L'examen du tableau XVIII montre que la vapeur d'eau se conduit vis-à-vis du fluorure de manganèse divalent de la

même façon qu'avec les fluorures précédents ; il semble bien qu'il existe un état d'équilibre mais nous ne pouvons dire avec certitude à quelle réaction nous avons affaire. On peut imaginer que l'action de l'eau conduit directement à l'oxyde de manganèse trivalent :



Il faudrait montrer pour cela que la réaction inverse est possible ; nous ne l'avons pas fait par suite de difficultés expérimentales.

La présence de l'hydrogène formé viendrait, de plus, compliquer le phénomène puisque l'hydrogène réduit le fluorure suivant une réaction d'équilibre (4).

Ces faits nous empêchent de calculer les constantes relatives à l'équilibre que nous nous proposons d'étudier plus complètement.

§ 12. — FLUORURE DE FER DIVALENT

Préparation du fluorure de fer divalent. — Nous employons la méthode indiquée par Poulenc (5) : action de l'acide fluorhydrique anhydre sur le chlorure ferreux anhydre.

Pour préparer le chlorure ferreux anhydre nous avons essayé la méthode classique de l'attaque du fer au rouge par l'acide chlorhydrique, il nous a semblé plus pratique d'opérer comme suit :

Du fil de clavecin est dissous dans une solution d'acide chlorhydrique. On ajoute du fer jusqu'à ce qu'il en reste un excès. Le ballon dans lequel se fait cette attaque est doucement balayé par un courant d'azote. On filtre à chaud, à l'abri de l'oxygène de l'air. Pour cela, il suffit de couvrir l'entonnoir, muni de son filtre, d'une plaque de verre percée d'un trou par lequel on fait arriver de l'azote. Le ballon récepteur est également parcouru par le même gaz. On con-

centre à l'ébullition et on fait cristalliser en ayant soin naturellement de boucher le ballon.

Les cristaux sont essorés rapidement sur papier-filtre et introduits dans un tube de Pyrex analogue aux tubes à combustion.

Dans ce tube passe un courant d'acide chlorhydrique anhydre (Action de SO^4H^2 sur une solution chlorhydrique). Lorsque le tube est purgé on chauffe progressivement à 175° . La déshydratation se fait très régulièrement et est terminée en 3 ou 4 heures. Un tube perpendiculaire à celui qui contient le chlorure plonge dans une solution saturée d'acide chlorhydrique et permet l'écoulement de l'eau chassée.

On a ainsi du chlorure parfaitement anhydre et pur, de couleur blanche légèrement crémée. Le chlorure de fer divalent ainsi préparé est placé dans une nacelle en porcelaine de fluorine. Le tout est introduit dans un tube de cuivre et soumis à l'action d'un courant d'acide fluorhydrique pendant 1 heure à 450° . On laisse refroidir en courant d'acide fluorhydrique.

Le fluorure de fer divalent est blanc, très légèrement grisâtre.

Dosage du fer. — Le dosage du fer est très simple : il suffit de chauffer à l'air, dans une capsule de platine, un poids connu de fluorure. Il y a transformation complète en oxyde de fer trivalent dont le poids est donné par une nouvelle pesée.

Nous obtenons de cette façon une teneur en fer de 59,6 o/o (théorie : 59,50 o/o).

Résultats expérimentaux. — La soude et l'acide chlorhydrique employés ont une concentration de N/20.

TABLEAU XIX

Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume	Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume
300° C.	14,2	12,3	500° C.	14,5	45,2
	8,5	13,1		9,9	46,5
	5	12,5		5,75	45,5
	0	12,5		4,5	46
400° C.				0	46
	15,3	24,5	550° C.	12,8	56
	12,2	25,8		10,6	55,5
	6,35	25		6,2	56
	4,4	25,4		0	56
	0	25,5			
450° C.	17	36,1			
	8,2	36,7			
	3,95	36			
	0	36,5			

Analyse du résidu. — Le produit obtenu en faisant passer un excès de vapeur d'eau est calciné dans une capsule de platine sans changement de poids appréciable.

Ce résidu est constitué par de l'oxyde ferrique comme dans le cas d'une calcination à l'air.

Nous n'arrivons donc pas à l'oxyde de fer divalent, mais à l'oxyde de fer trivalent.

Ici encore le phénomène est complexe et nous devons faire à propos de ce fluorure les mêmes remarques que pour le fluorure de manganèse divalent précédemment étudié.

§ 13. — FLUORURE DE FER TRIVALENT

Préparation. — Le principe est encore celui indiqué par Poulenc (5) : déplacement de l'acide chlorhydrique du chlorure par l'acide fluorhydrique. Cette action se fait dès la température ordinaire mais, pour qu'elle soit complète, nous l'effectuons à 400°-500° C. pendant une heure. Le chlorure

est placé dans une nacelle de porcelaine de fluorine introduite dans un tube de cuivre chauffé électriquement.

Bien entendu, les opérations de chargement de la nacelle doivent être conduites promptement alors que le tube de cuivre est rempli d'acide fluorhydrique gazeux sinon le chlorure s'hydrate rapidement. On risque dans ce cas de former pendant le chauffage une petite quantité d'oxyde ferrique. Cette production d'oxyde de fer doit être évitée, car Poulenc a reconnu que ce corps est difficilement attaqué par l'acide fluorhydrique et qu'il souille toujours le fluorure préparé à partir de cet oxyde.

Le fluorure de fer trivalent est vert-bleu très pâle.

Le chlorure dont nous partons est préparé par attaque au rouge sombre de fils de clavecin par du chlore bien sec. Une partie du chlorure ferrique se sublime. Cette fraction et le culot fondu qui reste dans le tube mélangé d'un peu de fer inattaqué sont sublimés à nouveau dans un courant de chlore dans un tube de Pyrex. La transparence du verre facilite beaucoup cette sublimation qui peut ainsi être suivie commodément.

Dosage du fer. — Calciné, le fluorure de fer trivalent se transforme très facilement en oxyde trivalent.

L'analyse ainsi faite nous donne 49,7 o/o de fer (théorie : 49,49 o/o).

Résultats expérimentaux. — Ici encore nous utilisons des solutions décimales pour les dosages volumétriques.

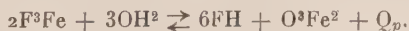
Le tableau XX et le graphique 5 montrent l'extrême sensibilité du fluorure de fer à la vapeur d'eau.

TABLEAU XX

Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume	Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume
300° C.	15,5	15	400° C.	15	48
	11	15,4		10,8	48,5
	7,4	15,5		7,3	48
	4,7	16,2		4,6	48,8
	0	16		0	48,5
350° C.	12,5	30,1	450° C.	16,5	65
	10,2	29,8		8,6	65,8
	6	30,7		5	65,5
	4,75	30,3		0	66
	0	30,5			

Etude du résidu. — Dans la nacelle reste, après action d'un excès d'eau, un produit possédant une magnifique coloration rouge-brun. C'est de l'oxyde ferrique, il ne subit plus aucune perte de poids par calcination et ne contient plus de fluor.

Calcul de la constante d'équilibre et de la chaleur de réaction. — L'équation d'équilibre a la même forme que celle relative au fluorure de chrome trivalent.



Il en résulte que la constante d'équilibre à pression constante a aussi pour expression :

$$K_p = \left[\frac{k^2}{k+1} \right]^3.$$

Les diverses valeurs de $\log. K_p$ figurent dans le tableau XXI et sont représentées sur le graphique 6.

TABLEAU XXI

t	T	$\frac{1}{T}$	Concentration en volume	$k = \frac{P_{FH}}{P_{OH}^2}$	$\log. K_p$
300° C.	573	0,00175	16	0,1905	— 4,54785
350° C.	623	0,0016	30,5	0,4388	— 2,62038
400° C.	673	0,00148	48,5	0,9417	— 1,02108
450° C.	723	0,00138	66	1,932	+ 0,31458

La chaleur de réaction calculée pour des températures échelonnées de 300° C. à 450° C. a les valeurs suivantes :

De 300° C. à 350° C.	$Q_p = - 62\,990 \text{ cal.}$
350° C. à 400° C.	— 61 390 cal.
400° C. à 450° C.	— 59 500 cal.

La valeur moyenne de 300° C. à 450° C. est de :

$$- 61\,300 \text{ cal.}$$

§ 14. — FLUORURE DE COBALT

Préparation. — Nous déplaçons à chaud l'acide chlorhydrique du chlorure de cobalt anhydre par de l'acide fluorhydrique anhydre comme précédemment (5).

Du chlorure de cobalt hydraté pur est desséché par un courant d'acide chlorhydrique anhydre. Le chauffage est conduit avec précaution car le chlorure hydraté fond facilement dans son eau de cristallisation. L'opération est terminée en deux heures à 150°-200° C.

Ce chlorure anhydre est attaqué par un courant d'acide fluorhydrique pendant une heure à 450°-500° C. Après refroidissement en présence d'acide fluorhydrique on trouve dans le tube un produit de couleur rose chair.

Dosage du cobalt. — Le fluorure de cobalt est également sensible à l'action d'une calcination prolongée. Il s'oxyde

complètement en libérant de l'acide fluorhydrique. En pesant l'oxyde ainsi formé, nous trouvons une teneur en métal de 60,9 o/o, résultat en accord avec la théorie qui demande 60,80 o/o.

Résultats expérimentaux. — La soude et l'acide chlorhydrique utilisés ont un titre voisin de N/10.

Le graphique 5 et le tableau XXII donnent l'ensemble des résultats obtenus.

TABLEAU XXII

Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume	Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume
500° C.	16,2	9,9	700° C.	12,5	52,5
	8,3	10,3		7,85	52,5
	4,8	9,7		7	52,5
	0	10		6	53
600° C.			750° C.	0	53
	11,2	26,5		12	65,2
	10	27		7,6	65
	6,85	26,9		5,8	65,3
650° C.	4,5	26,6		0	65,5
	0	27			
	19	39,9			
	7,35	38,9			
	4,75	39,5			
	0	39,5			

Etude du résidu. — Le résidu est entièrement constitué par de l'oxyde de cobalt OCo si on fait agir une quantité suffisante d'eau. Une calcination prolongée ne provoque aucune perte de poids, et il n'y a plus de fluor.

Calcul de la constante d'équilibre et de la chaleur de réaction. — Le tableau XXIII montre les variations du logarithme de la constante d'équilibre à pression constante en fonction de $\frac{1}{T}$.

Cette constante s'exprime encore par les mêmes égalités :

$$K_p = \frac{p_{\text{FH}}^2}{p_{\text{OH}^2}} = \frac{k^2}{k + 1} \quad \left(k = \frac{p_{\text{FH}}}{p_{\text{OH}_2}} \right).$$

Nous avons en effet encore ici affaire à un métal divalent.

TABLEAU XIII

<i>t</i>	T	$\frac{1}{T}$	Concentration en volume	$k = \frac{p_{\text{FH}}}{p_{\text{OH}^2}}$	log. K_p
500° C.	773	0,00129	10	0,1111	— 1,95433
600° C.	873	0,00114	27	0,3699	— 1,01282
650° C.	923	0,00108	39,5	0,6529	— 0,58855
700° C.	973	0,00103	53	1,127	— 0,22393
750° C.	1 023	0,000975	65,5	1,898	+ 0,09450

Sur la représentation graphique (fig. 6), on voit que log. K_p est une fonction sensiblement linéaire de $\frac{1}{T}$.

La relation qui exprime la chaleur de réaction à pression constante nous donne les valeurs ci-après :

De 500° C. à 600° C.	$Q_p = - 29\,080 \text{ cal.}$
600° C. à 650° C.	— 31 300 cal.
650° C. à 700° C.	— 29 980 cal.
700° C. à 750° C.	— 29 020 cal.

La moyenne est de :

$$- 29\,850 \text{ cal.}$$

§ 15. — FLUORURE DE NICKEL

Préparation du fluorure de nickel. — Nous suivons la méthode indiquée par Poulenc (5) : action de l'acide fluorhydrique anhydre sur le chlorure métallique également anhydre.

On part du chlorure de nickel hydraté pur. Ce sel est déshydraté, comme il a été fait pour le fer et pour le cobalt,

par un courant d'acide chlorhydrique anhydre à 150°. Le chauffage doit être mené très progressivement par suite de la fusion du chlorure hydraté. La dessiccation est facile à conduire et elle est terminée en quelques heures.

Le chlorure de nickel ainsi préparé, placé dans une nacelle de porcelaine de fluorine, est traité par un courant d'acide fluorhydrique anhydre pendant une heure à 450°-500° C. La mise en route du chauffage se fait en courant fluorhydrique ainsi que le refroidissement.

Le fluorure de nickel possède une coloration vert clair.

Dosage du nickel. — Comme tous les fluorures des métaux voisins, le fluorure de nickel s'oxyde par chauffage au contact de l'atmosphère, il se transforme en oxyde ONi. Une calcination dans une capsule de platine permet donc de doser le nickel dans le produit préparé.

La formule F^2Ni correspond à une richesse de 60,69 o/o en nickel. Le dosage nous donne 60,66 o/o.

Résultats expérimentaux. — Les dosages se font avec des liqueurs acide et basique décinormales.

TABLEAU XXIV

Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume	Température	V. cm ³ /m.	FH o/o en volume
500° C.	12,4	13,5	650° C.	13,7	53
	8,25	13		8,6	53,5
	5	13,1		7,8	53
	4,2	14,2		4,9	53
	0	14		0	53
550° C.	14	24,5	700° C.	12,9	66
	7,4	24,3		8,2	66
	6,45	24,2		5,5	67
	5,5	25		0	67
	0	24,5			
600° C.	13,8	37,6			
	7	37			
	6	37,7			
	0	38			

Etude du résidu. — Un excès de vapeur d'eau donne un résidu noir, sans fluor et qui, calciné, ne change pas de poids. Il est constitué par de l'oxyde ONi.

Calcul de la constante d'équilibre et de la chaleur de réaction. — Les pressions partielles d'eau et d'acide fluorhydrique mises en jeu dans la réaction étudiée :



obéissent ici encore à l'égalité :

$$K_p = \frac{p_{\text{FH}}^2}{p_{\text{OH}}^2} = \frac{k^2}{k + 1}$$

dans laquelle $k = \frac{p_{\text{FH}}}{p_{\text{OH}}}$.

Le tableau XXV et le graphique 6 donnent les variations de $\log. K_p$ en fonction de $\frac{1}{T}$. La courbe représentative est sensiblement rectiligne.

TABLEAU XXV

t	T	$\frac{1}{T}$	Concentration en volume	$k = \frac{p_{\text{FH}}}{p_{\text{OH}}}$	$\log. K_p$
500° C.	773	0,00129	14	0,1628	— 1,64221
550° C.	823	0,00121	24,5	0,3245	— 1,09963
600° C.	873	0,00114	38	0,6129	— 0,63282
650° C.	923	0,00108	53	0,127	— 0,22393
700° C.	973	0,00103	67	2,030	+ 0,13356

En calculant les chaleurs de réaction aux températures atteintes pendant l'expérience nous obtenons les chiffres suivants :

De 500° C. à 550° C.	$Q_p = - 31\,600 \text{ cal.}$
De 550° C. à 600° C.	$- 30\,710 \text{ cal.}$
De 600° C. à 650° C.	$- 30\,160 \text{ cal.}$
De 650° C. à 700° C.	$- 29\,390 \text{ cal.}$

La valeur moyenne adoptée de 500° C. à 700° C. est égale à — 30 500 cal.

CHAPITRE IV

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ÉQUILIBRE

La chaleur de réaction à pression constante et la constante d'équilibre exprimée en fonction des pressions partielles des corps mis en jeu dans la phase gazeuse sont liées par la relation de Van t'Hoff :

$$\frac{d \text{Log. } K_p}{dT} = - \frac{Q_p}{RT^2}$$

Nous avons supposé que la chaleur de réaction est indépendante de la température. Cette hypothèse nous a permis d'écrire que :

$$\text{Log } K_p = \frac{Q_p}{R} \cdot \frac{1}{T} + C^{\text{te.}}$$

Or, en réalité, la chaleur de réaction n'est pas indépendante de la température, sa variation obéit à la loi de Kirchoff :

$$\frac{dQ}{dT} = \Sigma C - \Sigma C'$$

dans laquelle ΣC est la somme des chaleurs moléculaires des corps de départ, $\Sigma C'$ celle des chaleurs moléculaires des corps fournis par la réaction.

En intégrant dans l'intervalle 0 — T nous avons la valeur de la chaleur de réaction pour toute température.

Si l'équilibre est représenté par l'égalité :



on peut écrire :

$$Q_p = Q_{0p} + \int_0^{T} n_1 C_1 dT + \int_0^{T} n_2 C_2 dT + \dots \\ - \int_0^{T} n'_1 C'_1 dT - \int_0^{T} n'_2 C'_2 dT - \dots$$

Q_{0p} étant la chaleur de réaction à pression constante au zéro absolu et $C_1, C_2 \dots C'_1, C'_2 \dots$ les chaleurs spécifiques moléculaires des corps $A_1, A_2 \dots A'_1, A'_2 \dots$

La valeur de Q_p ainsi déterminée nous permet d'exprimer $\text{Log. } K_p$ à toute température, c'est-à-dire d'avoir l'état du système en équilibre. On a alors :

$$\frac{d \text{Log. } K_p}{dT} = -\frac{Q_{0p}}{RT^2} + \sum \frac{n'_1}{R} \cdot \frac{1}{T^2} \int_0^{T} C'_1 dT - \sum \frac{n_1}{R} \cdot \frac{1}{T^2} \int_0^{T} C_1 dT.$$

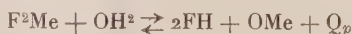
d'où la valeur intégrée de $\text{Log. } K_p$.

$$\text{Log. } K_p = \frac{Q_{0p}}{RT} + \sum \frac{n'_1}{R} \int_0^{T} \frac{dT}{T^2} \int_0^{T} C'_1 dT \\ - \sum \frac{n_1}{R} \int_0^{T} \frac{dT}{T^2} \int_0^{T} C_1 dT + C^{te}.$$

La valeur de la constante est égale à l'excès de la somme des constantes chimiques « vraies » des corps formés sur la somme des constantes chimiques « vraies » des corps de départ (exception faite pour les corps de fond).

Notons que si, dans l'intervalle de température étudié, un ou plusieurs des corps qui prennent part à la réaction subissent des changements d'état, on doit faire intervenir les chaleurs de transformation dans le calcul précédent.

Les équilibres que nous avons étudiés :



nécessitent donc la connaissance de nombreuses valeurs numériques.

1° Des chaleurs spécifiques à pression constante : celles des fluorures, des oxydes, de l'eau, de l'acide fluorhydrique à l'état solide, celles de l'eau et de l'acide fluorhydrique à l'état liquide et à l'état gazeux.

2° Des chaleurs de fusion et de vaporisation : celles de l'eau et de l'acide fluorhydrique.

Toutes ces grandeurs doivent être connues de 0 à T° K.

L'eau est bien étudiée dans toute l'échelle thermodynamique pratiquement accessible. L'acide fluorhydrique n'a fait l'objet que d'un petit nombre de déterminations. Sa chaleur spécifique est connue de $T = 11^\circ \text{K.}$ à $T = 77^\circ \text{K.}$ (15). D'autre part, Eastmann (16) établit une formule qui donne les valeurs de C_p de $T = 300^\circ \text{K.}$ à $T = 3000^\circ \text{K.}$ Il nous manque donc des déterminations de 77° à 300°K.

La chaleur de vaporisation est donnée par Kolossowsky (17).

Par contre, nous n'avons pas la chaleur de fusion.

Nos connaissances sur l'acide fluorhydrique sont donc encore insuffisantes.

Quelques chaleurs spécifiques d'oxydes métalliques sont mesurées dans un intervalle de température un peu étendu, celles de OCa , OMg , OCu , OZn ; les autres, relatives aux oxydes des métaux que nous avons étudiés ici, ne font l'objet que de déterminations très localisées dans l'échelle des températures.

Enfin, si nous considérons les fluorures métalliques, nous trouvons pour la chaleur spécifique de F^2Ca , d'une part deux valeurs, l'une de 83 à 189°K. , l'autre de 200 à 273°K. (18), d'autre part une étude détaillée de $17,5$ à 86°K. (19). Un seul autre chiffre est donné, parmi ceux qui nous intéressent : celui du fluorure de plomb et encore nous n'avons qu'une seule valeur de 273 à 304°K. (20).

Il serait naturellement possible d'extrapoler pour les fluorures à partir des chiffres donnés pour le chlorure, mais nous ne ferons pas de calculs théoriques qui, sous une apparence d'exactitude mathématique, ne seraient que très

approchés. Si une chaleur spécifique seulement nous manquait nous pourrions nous permettre d'opérer par approximation, mais lorsque sur chaque élément il faut utiliser des valeurs grossièrement exactes, on ne peut avoir qu'une confiance très limitée dans le résultat final.

Il est vraiment regrettable qu'il en soit ainsi, car nous aurions pu, à l'aide de la connaissance de la constante d'équilibre, calculer la constante chimique « vraie » de la réaction, et par suite, ayant la constante chimique vraie de l'eau, calculer très simplement celle de l'acide fluorhydrique puisqu'on a :

$$2i_{\text{FH}} - i_{\text{OH}^2} = C^{\text{te}} \text{ chimique « vraie » de la réaction.}$$

Puisque nous ne pouvons établir une formule qui donne avec exactitude $\text{Log. } K_p$ en fonction de la température, nous pouvons essayer d'utiliser la formule simplifiée de Nernst :

$$\log. K_p = \frac{Q_p}{4,571 T} + \Sigma n. 1,75. \log. T + \Sigma i'$$

dans laquelle Q_p est la chaleur de réaction à la température ordinaire, Σn l'excès du nombre de molécules formées sur le nombre de molécules de départ, $\Sigma i'$ la somme des constantes chimiques « conventionnelles » relatives aux corps de départ et aux corps formés, exception faite pour les corps de fond (ici le fluorure et l'oxyde).

Plusieurs remarques s'imposent sur le degré d'approximation de cette formule.

Sa forme montre tout d'abord que la chaleur de réaction doit varier linéairement en fonction de la température, cela entraîne l'indépendance des chaleurs spécifiques vis-à-vis de la température, ce qui n'est que très grossièrement vrai. Par exemple, la chaleur spécifique moléculaire du chlorure de plomb passe de 18,52 pour la zone 15-100° C. à 19,58 pour la zone 16-350° C. (21).

Enfin, si nous considérons le terme en $\log. T$, nous voyons que le coefficient de $\log. T$ est indépendant de la nature du

fluorure mis en expérience, ce terme provient de l'intégration de la somme des chaleurs spécifiques supposées constantes. En effet :

$$\frac{dQ}{dT} = C_{F^2Me} + C_{OH^2} - 2C_{FH} - C_{OMe}$$

$$Q_T = Q + (C_{F^2Me} + C_{OH^2} - 2C_{FH} - C_{OMe})T.$$

$$\frac{d \text{Log. } K_p}{dT} = -\frac{Q}{RT^2} - \frac{(C_{F^2Me} + C_{OH^2} - 2C_{FH} - C_{OMe})}{RT}$$

$$\text{Log. } K_p = \frac{Q}{RT} + \frac{(C_{OMe} - C_{F^2Me}) - (C_{OH^2} - 2C_{FH})}{R} \cdot \text{Log. } T + \Sigma i'.$$

Il en résulte, puisque la 2^e parenthèse $C_{OH^2} - 2C_{FH}$ est la même pour tous les fluorures, que la première doit être également la même pour tous, c'est-à-dire qu'on doit avoir :

$$C_{F^2Me} - C_{OMe} = C^{le}.$$

Voyons dans quelle mesure cette hypothèse est vraie.

Voici quelques chiffres trouvés dans des tables :

De 18 à 100° C.	$C_{Oca} = 10,56$ (22)
15 à 99° C.	$C_{F^2Ca} = 16,82$ (23)
	$\Delta C = 6,26$
De 0 à 23° C.	$C_{Opb} = 11,57$ (24)
15 à 99° C.	$= 11,34$ (25)
Moyenne	$C_{Opb} = 11,45$
De 0 à 34° C.	$C_{F^2Pb} = 17,69$ (20)
	$\Delta C = 6,24$

A l'aide de ces deux exemples il apparaît que la différence entre les deux chaleurs spécifiques est sensiblement constante. D'autres déterminations nous manquent pour vérifier l'exactitude de cette règle ou tout au moins son degré d'approximation. Par contre, nous pouvons examiner ce qui se passe avec quelques chlorures.

TABLEAU XXVI

Chlorure	Température	C_p
Cl^2Pb	15-100° C.	18,52 (21)
OPb	0-23° C.	11,57 (24)
	16-99° C.	11,34 (25)
		$\Delta C = \frac{7,07}{}$
Cl^2Ca	23-99° C.	18,22 (23)
OCa	11-100° C.	10,56 (22)
		$\Delta C = \frac{7,66}{}$
Cl^2Cu	17-98° C.	18,60 (23)
OCu	17-100° C.	10,68 (24)
		$\Delta C = \frac{7,92}{}$
Cl^2Zn	21-99° C.	18,56 (23)
OZn	16-99° C.	10,16 (25)
		$\Delta C = \frac{8,40}{}$
Cl^2Mg	24-100° C.	18,53 (23)
OMg	22-99° C.	9,44 (25)
		$\Delta C = \frac{9,09}{}$

La différence est à peu près constante. Nous avons affaire à des nombres de provenance diverse et par conséquent non homogènes, cependant on peut admettre que la règle est à peu près exacte.

Nous ne trouvons pas de mesures faites à des températures plus élevées et en quantité suffisante pour permettre de voir dans quelle mesure l'écart entre les deux chaleurs spécifiques est également indépendant de la température.

Nous ne disposons pas non plus d'un assez grand nombre de chaleurs spécifiques pour vérifier la même règle avec les bromures et les iodures.

Cette deuxième hypothèse sur laquelle repose la formule simplifiée est donc sensiblement justifiée ; néanmoins la règle de différence des chaleurs spécifiques n'étant qu'approchée, les erreurs que son application entraîne s'ajoutent à

celles faites en supposant que les chaleurs spécifiques sont indépendantes de la température.

En somme, la formule simplifiée de Nernst peut donner une idée de ce qui se passe, mais les écarts observés avec les mesures expérimentales peuvent être parfois importants.

Ces remarques n'enlèvent aucune valeur à une formule qui peut servir à dégrossir un phénomène, elles n'ont d'autre but que d'en faire une discussion logique.

Il aurait été utile de savoir à quelle température il faut se placer pour obtenir avec tel fluorure donné une solution d'acide fluorhydrique de concentration déterminée, ou à partir de quelle température on peut obtenir de l'acide sensiblement anhydre. Malheureusement la formule simplifiée de Nernst ne peut nous donner $\log. K_p$ qu'à quelques dixièmes d'unité près. Or, si nous nous reportons aux tableaux qui donnent cette grandeur, nous voyons que lorsque la concentration varie de 10 à 65 o/o environ pour une élévation moyenne de température de 250° C., $\log. K_p$ augmente seulement de deux unités. Par exemple, pour le cobalt la concentration à 650° C. est de 39,5 o/o. Si $\log. K_p$ est déterminé avec une erreur de 0,4 unité tout ce que nous pourrions dire c'est que la concentration est comprise entre 28 o/o et 50 o/o environ. Or, une telle erreur de 0,4 est un minimum dans l'application de la formule de Nernst.

Ce résultat est sans doute intéressant en soi lorsqu'on n'a qu'un très petit nombre de mesures d'équilibre, mais ici il ne nous suffit pas.

Par contre, en partant des diverses valeurs de $\log. K_p$ que nous avons déterminées expérimentalement, on peut calculer approximativement la valeur de la constante $\Sigma i'$, somme des constantes chimiques « conventionnelles ». Cette constante devrait être naturellement la même pour tous les fluorures, mais étant données les remarques précédentes nous ne pouvons espérer obtenir mieux qu'une valeur moyenne.

La chaleur de réaction qui entre dans la formule est la chaleur de réaction à la température ordinaire. Nous pouvons calculer à sa place la chaleur de réaction à 100° C., température à partir de laquelle l'eau est à l'état de vapeur. Pour cela, nous pouvons, par une approximation du même ordre que celle de la formule de Nernst écrire :

$$Q_T = Q_{373} + [(C_{F^2Me} - C_{OMe}) - (2C_{FH} - C_{OH^2})T.]$$

Nous supposons également que les chaleurs spécifiques sont constantes.

Nous savons que :

$$C_{F^2Me} - C_{OMe} = 6,25.$$

Il nous faut aussi les chaleurs spécifiques de l'eau et de l'acide fluorhydrique. Eastmann (16) donne une formule pour chacune d'elles. En les appliquant de 100° à 1 000° C., et en prenant la moyenne nous trouvons :

$$2C_{FH} = 14,48 \quad C_{OH^2} = 9,52,$$

ce qui nous donne :

$$Q_T = Q_{373} + 1,29.T.$$

Le tableau XXVII donne les valeurs de Q_{373} et de $\Sigma i'$ pour les fluorures étudiés.

La concordance n'est pas très bonne. Le magnésium et les alcalino-terreux, très résistants à la vapeur d'eau, ont une constante négative, celle du fluorure de cuivre divalent, très facilement attaqué, est nettement plus élevée que les autres. De plus, pour chaque fluorure, $\Sigma i'$ croît avec la température, ce qui montre que la formule ne s'applique pas exactement à ce phénomène.

La valeur moyenne ainsi calculée de $\Sigma i'$ est de 1,7, de sorte qu'on peut écrire :

$$2i'_{FH} - i'_{OH^2} = 1,7.$$

Or $i'_{OH^2} = 3,6$ d'après Nernst (29). Par suite :

$$i'_{FH} = 2,6 \text{ environ,}$$

valeur assez plausible puisqu'on a, toujours d'après Nernst :

$$i'_{\text{IH}} = 3,4$$

$$i'_{\text{BrH}} = 3,2$$

$$i'_{\text{ClH}} = 3.$$

La valeur de i'_{FH} ainsi déterminée se place donc bien à son rang.

TABLEAU XXVII

Fluorure	T	Q_T (en petites cal.)	Q_{373} (en petites cal.)	$\Sigma i'$ (moyenne)
F ² Cu	668	— 25 200	— 26 060	3,24
F ² Mg	I 273	— 44 300	— 45 940	— 1,02
F ² Ca	I 273	— 48 500	— 50 140	— 0,69
F ² Ba	I 273	— 37 250	— 38 890	— 2,65
F ² Zn	848	— 25 800	— 26 890	1,38
F ² Cd	973	— 28 450	— 29 700	0,84
F ² Pb	948	— 37 200	— 38 420	2,47
F ² Co	898	— 29 850	— 31 010	1,59
F ² Ni	873	— 30 500	— 31 630	2,19

CHAPITRE V

ÉTUDE THERMOCHEMIQUE DE L'ÉQUILIBRE

En supposant que la chaleur de réaction avec l'eau est constante dans une zone restreinte de température, nous avons déterminé les chaleurs correspondant à un certain nombre de fluorures de métaux communs. Voir tableau XXVIII.

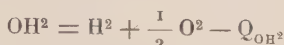
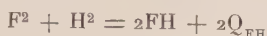
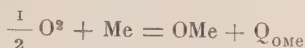
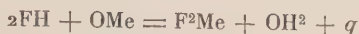
L'erreur relative sur $k = \frac{P_{FH}}{P_{OH^2}}$ peut être évaluée à 10 o/o.

Nous négligeons les erreurs faites sur la température. Elles sont nettement inférieures à celles de la constante d'équilibre K_p . Il en résulte que les chaleurs de réactions calculées comme nous l'avons vu au cours de cette étude sont entachées d'une erreur relative de l'ordre de 10 o/o.

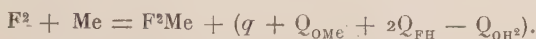
TABLEAU XXVIII

Fluorure	Température	Chaleur de réaction à pression constante en petites cal.
F ² Cu	340 — 450° C.	— 25 200
FAg	?	?
F ² Mg	900 — 1 100° C.	— 44 300
F ² Ca	900 — 1 100° C.	— 48 500
F ² Ba	900 — 1 100° C.	— 37 250
F ² Zn	500 — 650° C.	— 25 800
F ² Cd	600 — 800° C.	— 28 450
F ² Pb	600 — 750° C.	— 37 200
F ² Cr	400 — 600° C.	— 66 500
F ² Mn	?	?
F ² Fe	?	?
F ³ Fe	300 — 450° C.	— 61 300
F ² Co	500 — 750° C.	— 29 850
F ² Ni	500 — 700° C.	— 30 500

Il existe une relation entre la chaleur ainsi calculée et les chaleurs de formation des corps en réaction. En effet, nous pouvons réaliser le cycle suivant, pour des métaux divalents par exemple :



En additionnant on obtient :



Or, la parenthèse n'est autre que la chaleur de formation du fluorure F^2Me à partir de ses éléments.

$$Q_{\text{F}^2\text{Me}} = q + Q_{\text{OMe}} + 2Q_{\text{FH}} - Q_{\text{OH}^2}$$

q est égal en valeur absolue mais de signe contraire à la chaleur Q que nous calculons à partir des équilibres. De sorte qu'on peut écrire :

$$Q_{\text{F}^2\text{Me}} = -Q + Q_{\text{OMe}} + 2Q_{\text{FH}} - Q_{\text{OH}^2}$$

ou encore

$$Q = (Q_{\text{OMe}} - Q_{\text{F}^2\text{Me}}) - (Q_{\text{OH}^2} - 2Q_{\text{FH}}).$$

On aurait une relation analogue pour des métaux trivalents.

Notons en passant que cette formule met en évidence le fait que la chaleur de réaction Q se compose de deux termes : l'un, dans la première parenthèse dépend de la nature du métal, l'autre, dans la deuxième parenthèse est le même pour tous les fluorures.

C'est la différence entre la chaleur de formation de l'oxyde et celle du fluorure qui règle la chaleur de réaction. Plus cette différence est considérable, plus la chaleur de réaction

est grande et plus la concentration en acide fluorhydrique est élevée. En effet, si on considère l'expression :

$$\text{Log. } K_p = \frac{Q_{0p}}{RT} + \sum \frac{n'_1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C'_1 dT \\ - \sum \frac{n_1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_1 dT + C_{10}$$

on voit que, pour une température donnée, Log. K_p est une fonction linéairement croissante de Q . Comme :

$$K_p = \frac{P_{\text{FH}}^2}{P_{\text{OH}}^2}$$

il s'ensuit que si Q augmente, la concentration en acide fluorhydrique augmente également.

Donc, au point de vue de la sensibilité à la vapeur d'eau, les fluorures doivent se classer dans le même ordre que les chaleurs de réaction. Les chaleurs de réaction relatives au cobalt, au nickel, et au cadmium sont voisines, les différences sont de l'ordre des erreurs d'expérience, de sorte que pour ces trois métaux l'ordre se trouve inversé. Ils constituent néanmoins un groupe net. De même, le baryum n'est pas à sa place, mais son étude est peu précise.

Par ordre de sensibilité décroissante, nous avons, en considérant les fluorures divalents :

Cu, Zn ; Ni, Co, Cd ; Pb ; Mg ; Ca, Ba.

Et par ordre de chaleur de réaction algébriquement décroissante on a :

Cu, Zn ; Cd, Co, Ni ; Pb ; Ba, Mg, Ca.

Les fluorures de métaux trivalents comme le fer et le chrome se placent par ordre de sensibilité décroissante comme suit :

Fe, Cr.

Il en est de même si l'on envisage les chaleurs de réaction correspondantes : pour le fer, — 61 300 cal. et pour le chrome, — 66 500 cal.

Reprenons l'expression de Q_{F^2Me} :

$$Q_{F^2Me} = -Q + Q_{OMe} + 2 Q_{FH} - Q_{OH^2}$$

Elle nous permet de calculer indirectement la chaleur de formation des fluorures.

Les chaleurs Q_{OMe} , Q_{FH} , Q_{OH^2} , sont en général connues par des mesures calorimétriques directes, les erreurs sur ces termes sont donc assez faibles; la plus grosse erreur provient de la détermination indirecte de Q à partir des équilibres.

Nous ne pouvons donc prétendre à une grande précision; aussi, dans les calculs qui vont suivre, nous négligerons le coefficient de température des chaleurs de formation et nous prendrons les chiffres donnés aux températures moyennes de nos expériences.

La chaleur de formation de l'eau liquide a fait l'objet de mesures récentes de la part de Rossini (30) qui a trouvé 68,313 K. cal.; la chaleur de vaporisation moléculaire à 100° C. est de 9,7188 K. cal. (31). De sorte qu'à l'état de vapeur la chaleur de formation est de 58,5943 K. cal. Nous prendrons 58,6 K. cal.

La chaleur de formation de l'acide fluorhydrique a été déterminée directement par Wartenberg et Fitzner (32) qui trouvent d'une part 63 K. cal., d'autre part 65 K. cal. Ruff et Laas (33) indiquent 62,3 K. cal. Nous prendrons 64 K. cal, ce chiffre étant le plus probable.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XXIX.

Parmi les chiffres précédemment donnés pour les chaleurs de formation des fluorures, les uns proviennent de déterminations calorimétriques, les autres de la réduction équilibrée des fluorures par l'hydrogène. La plupart des chaleurs déterminées calorimétriquement sont relatives aux fluorures en solution aqueuse.

L'examen de ce tableau montre que, dans l'ensemble, la concordance est satisfaisante entre les valeurs que nous trouvons et celles données par Jellinek et Rudat. Il est remar-

TABLEAU XXIX

Fluorure	Chaleur de réaction avec la vapeur d'eau (en petites cal.)	Chaleur de formation de l'oxyde (en petites cal.)	Chaleur de formation du fluorure calculée (petites cal.)	Valeurs données précédemment (en petites cal.)	
				Calorimétrie (I)	Réduction par H ² (II)
F ² Cu	— 25 200	(34)	37 200	140 400 aq.	—
F ² Ag	—	(40)	—	264 300	—
F ² Mg	— 44 300	(41) 152 700 } (42) 150 000 }	146 100	289 400	—
F ² Ca	— 48 500	(41)	151 400	277 900	—
F ² Ba	— 37 250	(40)	134 040	193 000 aq.	172 700
F ² Zn	— 25 800	(40)	84 900	173 700 aq.	162 200
F ² Cd	— 28 450	(40)	65 200	156 000	155 600
F ² Pb	— 37 200	(43) 50 400 } (44) 50 300 }	50 300	(283 000 + a) aq. ⁽¹⁾	230 950
F ² Cr	— 65 600	(45)	266 000	—	—
F ² Mn	—	(45)	—	—	—
F ² Fe	— 61 300	(45)	191 100	243 100 aq.	233 250
F ² Co	— 29 850	(46)	57 500	172 800 aq.	160 700
F ² Ni	— 30 500	(46)	58 600	171 400 aq.	157 500

(¹) a est la chaleur d'hydratation de l'oxyde de chrome non encore connue.
 (I) WARTENBERG, *Z. Anorg. Chem.*, 451, 326, 1926.
 (II) JELLINEK et RUDAT, *Z. Anorg. Chem.*, 175, 308, 1928.

quable que, par des mesures entièrement indirectes, on arrive à des résultats aussi voisins.

L'écart le plus important a lieu pour le fluorure de chrome trivalent : 270 350 cal. pour nous, contre 230 950 pour Jellinek et Rudat. Viennent ensuite les écarts relatifs aux fluorures des métaux alcalino-terreux : pour F^2Ca 269 300 cal. au lieu de 289 400 cal. données par Wartenberg, et pour F^2Ba 240 700 cal. au lieu de 277 900 cal. données par le même auteur. Nous avons dit précédemment que l'étude de l'équilibre se faisait dans de mauvaises conditions pour ces fluorures à cause de leur prise en masse ; les chiffres que nous donnons à leur sujet ne peuvent prétendre à l'exactitude rigoureuse.

Pour comparer nos chiffres à ceux de Wartenberg, presque tous relatifs aux fluorures en solution, il faut leur ajouter la chaleur de dissolution. Nous ne trouvons pas de chaleurs de dissolution pour les fluorures ; nous en sommes réduit à considérer ce qui se passe avec les halogénures voisins. Le tableau XXX donne les chiffres trouvés dans les tables.

TABLEAU XXX

Halogénure métallique	Chaleur de dissolution en petites cal.	Halogénure métallique	Chaleur de dissolution en petites cal.
Cl^2Cu Br^2Cu	+ 11 080 (34) + 8 250 (35)	Cl^3Cr	+ 35 900 (37)
Cl^2Zn Br^2Zn I^2Zn	+ 15 630 (36) + 15 030 (35) + 11 310 (35)	Cl^3Fe	+ 31 680 (35)
		Cl^2Co Br^2Co	+ 18 340 (35) + 18 400 (38)
Cl^2Cd Br^2Cd I^2Cd	+ 3 010 (35) + 440 (35) — 960 (35)	Cl^2Ni Br^2Ni	+ 19 170 (35) + 18 900 (35)

On peut admettre pour les fluorures les chiffres suivants, très approchés évidemment.

$F^2Cu.$	. . .	+ 13 000	$F^3Fe.$	. . .	+ 33 000
$F^2Zn.$	. . .	+ 17 000	$F^2Co.$	. . .	+ 18 500
$F^2Cd.$	. . .	+ 6 000	$F^2Ni.$	. . .	+ 19 300
$F^3Cr.$	. . .	+ 36 000			

On obtient alors les valeurs ci-après :

TABLEAU XXXI

Fluorure	Chaleur de formation calculée en petites cal.	Chaleur de formation d'après Wartenberg en petites cal.
F^2Cu aq.	144 800	140 400
F^2Zn aq.	197 100	193 000
F^2Cd aq.	160 000	173 700
F^3Cr aq.	306 350	(283 000 + a)
F^3Fe aq.	263 300	243 100
F^2Co aq.	175 250	172 800
F^2Ni aq.	177 800	171 400
a est la chaleur d'hydratation inconnue de l'oxyde O^3Cr^2 .		

Ces chiffres sont voisins les uns des autres, sauf ceux du fluorure de chrome et du fluorure de fer. Le chiffre donné par Jellinek pour le fluorure de chrome anhydre : 230 950 ne convient pas non plus puisque si on lui ajoute 36 000 cal. on trouve 266 950 cal. En ce qui concerne le fluorure de fer le chiffre que nous trouvons concorde avec celui de Jellinek. Nous sommes donc en désaccord avec Wartenberg. Remarquons que les chaleurs indiquées par Wartenberg proviennent de calculs faits à partir de données d'origines très diverses et que, par conséquent, elles peuvent être entachées de quelques erreurs dues au manque d'homogénéité de ces données.

CONCLUSIONS

L'ensemble de notre travail peut se résumer par les conclusions suivantes :

1° Nous avons créé et mis au point un appareil permettant l'étude de l'action réversible de la vapeur d'eau à haute température sur les fluorures métalliques. La méthode suivie a été suffisamment précise pour conduire au calcul des constantes de l'équilibre et à celui des chaleurs de réaction.

L'appareil, utilisé exclusivement ici avec les fluorures, pourrait être employé pour des recherches analogues avec les autres halogénures métalliques.

2° Résultats obtenus :

a) Par ordre de sensibilité décroissante à l'action de la vapeur d'eau nous avons trouvé :

F^2Cu , F^3Fe , F^{Ag} ; F^2Fe , F^3Cr ; F^2Zn , F^2Ni , F^2Co , F^2Cd , F^2Pb , F^2Mn , F^2Mg , F^2Ca , F^2Ba . Voir à ce sujet le graphique de la figure 5.

b) Après avoir calculé la constante d'équilibre à pression constante, nous avons déterminé la chaleur de réaction et nous avons obtenu :

TABLEAU XXXII

Fluorure	Température	Chaleur de réaction à pression constante en petites cal.
F^2Cu	340 — 450° C.	— 25 200
F^{Ag}	?	?
F^2Mg	900 — 1 100° C.	— 44 300
F^2Ca	900 — 1 100° C.	— 48 500
F^2Ba	900 — 1 100° C.	— 37 250
F^2Zn	500 — 650° C.	— 25 800
F^2Cd	600 — 800° C.	— 28 450
F^2Pb	600 — 750° C.	— 37 200
F^3Cr	400 — 600° C.	— 66 500
F^2Mn	?	?
F^3Fe	?	?
F^3Fe	300 — 450° C.	— 61 300
F^2Co	500 — 750° C.	— 29 850
F^2Ni	500 — 700° C.	— 30 500

c) Nous avons fixé d'une manière approchée la constante chimique « conventionnelle » de l'acide fluorhydrique :

$$i'_{\text{FH}} = 2,6.$$

d) A partir de la chaleur de réaction à pression constante, il nous a été possible de calculer indirectement la chaleur de formation de quelques fluorures à l'état anhydre.

Celle du fluorure de cuivre divalent anhydre n'avait jamais été déterminée jusqu'ici. Nous avons établi que :

$$Q_{\text{F}^2\text{Cu}} = + 131\,800 \text{ cal.}$$

La plupart des chaleurs de formation des autres fluorures étudiés n'ont pas été mesurées directement à l'état anhydre; la comparaison de nos valeurs avec celles données antérieurement (mesures calorimétriques ou mesures indirectes) n'a mis en évidence que des écarts peu importants sauf pour celles relatives au fluorure de calcium et au fluorure de baryum.

*(Laboratoire de M. le Professeur Damiens
Faculté de Pharmacie, Paris).*

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	1
CHAPITRE I. — <i>Principe de la méthode utilisée.</i>	4
CHAPITRE II. — <i>Appareil employé.</i>	8
1. Obtention d'un courant de vapeur d'eau lent et régulier	8
2. Description de l'appareil.	9
3. Conduite d'une mesure	14
4. Calcul de la vitesse du courant de vapeur d'eau.	15
5. Quantité d'eau mise en expérience.	17
CHAPITRE III. — <i>Etude expérimentale.</i>	18
Notations.	18
1. Préparation des fluorures	18
2. F^2Cu	19
3. F^2Ag	26
4. F^2Mg	28
5. F^2Ca	30
6. F^2Ba	32
7. F^2Zn	34
8. F^2Cd	37
9. F^2Pb	39
10. F^3Cr	42
11. F^2Mn	45
12. F^2Fe	47
13. F^3Fe	49
14. F^2Co	52
15. F^2Ni	54
CHAPITRE IV. — <i>Etude thermodynamique de l'équilibre.</i>	57
CHAPITRE V. — <i>Etude thermochimique de l'équilibre.</i>	66
CONCLUSIONS	73

BIBLIOGRAPHIE

1. A. DAMIENS. — *C. R.*, **192** (1931), 1235.
2. A. FRÉMY. — *Ann. Chim. Phys.* [3], **47** (1856), 5.
3. CHAUDRON. — *Ann. Chim.* [9], **16** (1921), 221.
4. JELLINEK. — *Z. für Physik. Chem.*, **119** (1926), 161; *Z. anorg. Chem.*, **151** (1926), 157; *Z. anorg. Chem.*, **152** (1926), 16. *Z. anorg. Chem.*, **175** (1928), 281.
5. C. POULENC. — *Ann. Chim. Phys.* (7), **2** (1894), 5.
6. GORE. — *Chem. News*, **23** (1871), 13.
7. H. MOISSAN. — *Le Fluor et ses Composés*. Paris, 1900.
8. GAY-LUSSAC et THÉNARD. — *Recherches Phys. Chim.*
9. MOUGNAUD. — *Thèse Doct. Pharm.* Paris (1931).
10. H. MOISSAN. — *Bull. Soc. Chim.* [3], **5** (1891), 152.
11. MARIGNAC. — *Ann. Chim. Phys.* [3], **60** (1869), 305.
12. BRÜNNER. — *Pogg. Annalen*, **101** (1857), 264.
13. H. MOISSAN et VENTURI. — *C. R.*, **130** (1900), 1158.
14. GORGEU. — *C. R.*, **106** (1888), 743.
15. CLUSIUS, HILLER, VAUGHEN. — *Z. physik. Chem.* (B), [8], (1930), 427.
16. EASTMANN. — *Bur. Mines. Techn. Paper.* (1929), 445.
17. KOLOSSOWSKY. — *Bull. Soc. Chim.*, **41** (1927), 442.
18. KOREF. — *Ann. der Physik*, **36** (1911), 64.
19. EUCKEN et SCHWERS. — *Verh. Dtsch. Physik. Ges.*, **15** (1913), 578.
20. SCHOTTKY. — *Z. Physik.*, **10** (1909), 634.
21. MAGNUS. — *Ann. der Physik* [4], **31** (1910), 606.
22. MAGNUS. — *Ann. der Physik* [4], **31** (1910), 597.
23. REGNAULT. — *Ann. Chim. Phys.* [3], **1** (1841), 129.
24. RUSSEL. — *Z. Physik*, **13** (1912), 59.
25. MAGNUS. — *Z. Physik*, **14** (1913), 5.
26. MOLDENHAUER. — *Z. anorg. Chem.*, **51** (1906), 369.
27. BERZELIUS. — *Ann. Physik. Chem.*, **1** (1824), 32.

28. SANDONNINI. — *Atti Acad. Lincei* [5], **23** (1914), 962.
 29. NERNST. — *Chimie générale*. Hermann, Paris (1924).
 30. ROSSINI. — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **16** (1930), 694.
 31. OSBORNE, STIMSON, FLOCK. — *Bur. Stand. J. Research.*, **5** (1930), 411.
 32. WARTENBERG et FITZNER. — *Z. anorg. Chem.*, **151** (1926), 313.
 33. RUFF et LAAS. — *Z. anorg. Chem.*, **183** (1929), 214.
 34. THOMSEN. — *J. Prakt. Chem.* [2], **12** (1875), 276.
 35. THOMSEN. — *J. Prakt. Chem.* [2], **16** (1877), 328.
 36. THOMSEN. — *J. Prakt. Chem.* [2], **11** (1875), 410.
 37. RECOURA. — *Ann. Chim. Phys.* [6], **10** (1887), 40.
 38. CRUT. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **35** (1924), 550.
 39. P. DUBOIS. — *Ann. Chimie* [11], **5** (1936), 411.
 40. MOSSE et PARR. — *J. Am. Chem. Soc.* **46** (1926), 2656.
 41. GUNTZ et BENOIT. — *C. R.* **176** (1923), 219.
 42. COPEAUX et PHILIPS. — *C. R.* **176** (1923), 579.
 43. TREADWELL. — *Z. Elek.* **22** (1916), 414.
 44. HERSCHKOWITSCH. — *Z. anorg. Chem.* **115** (1921), 159.
 45. MIXTER. — *Am. J. Sc.* [4], **39**, 295.
 46. ROTH. — *Z. angew. Chem.* **42** (1929), 981 ; *Archiv. f. Eisenhüttenwesen* **3** (1929), 339.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Influence de la composition sur les volumes
spécifiques et les températures d'ébullition.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 15 mai 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

